

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica**



**ANÁLISIS DE LAS CAPAS DE ALUMINA FORMADAS A
ELEVADA TEMPERATURA SOBRE ALEACIONES MCRAIY
Y BARRERAS TÉRMICAS (TBC)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Enrique Alija Martínez

Bajo la dirección de los doctores
Francisco J. Pérez Trujillo
W.J. Quaddakers

Madrid, 2011

ISBN: 978-84-695-0620-2

©Enrique Alija Martínez, 2011

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E

INGENIERÍA METALÚRGICA



**ANÁLISIS DE LAS CAPAS DE ALUMINA
FORMADAS A ELEVADA TEMPERATURA
SOBRE ALEACIONES MCrAlY Y BARRERAS
TÉRMICAS (TBC)**

TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN EUROPEA

ENRIQUE ALIJA MARTÍNEZ

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTY OF CHEMISTRY SCIENCE

MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING METALLURGY DEPARTAMENT



**HIGH TEMPERATURA ANALYSIS OF
ALUMINA SCALES FORMED ON MCrAlY
BASED ALLOYS AND THERMAL
BARRIER COATING**

EUROPEAN AWARDED DOCTORAL THESIS

ENRIQUE ALIJA MARTÍNEZ

Madrid, 2010

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E

INGENIERÍA METALÚRGICA



**ANÁLISIS DE LAS CAPAS DE ALUMINA
FORMADAS A ELEVADA TEMPERATURA
SOBRE ALEACIONES MCrAlY Y BARRERAS
TÉRMICAS (TBC)**

TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN EUROPEA

Directores:

Profesor Francisco J. Pérez Trujillo.

Profesor W. J. Quaddakers.

ENRIQUE ALIJA MARTÍNEZ

Madrid, 2010

AGRADECIMIENTOS

Deseo reconocer mi agradecimiento a todos los que han hecho posible este trabajo:

Al Doctor Francisco Pérez Trujillo, por la oportunidad, el apoyo y comentarios que me ha brindado para realizar este trabajo. Igualmente, a la Dr. M^a Pilar Hierro y al resto del departamento de Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Al Dr. W. Joe Quaddakers por la oportunidad de trabajar y compartir experiencias en su grupo de oxidación a alta temperatura en el Forschungszentrum Jülich, Alemania. En especial, quisiera mencionar a mis compañeros de investigación y laboratorio: Dr. H. Echsler, Dr. Fischer, Dr. Wessel, Dr. Nievolak, Dr. Naumenko, Dr. Raúl Espinosa, Dr. J. Pirón, D. Luis Nieto, D. Dreschers, Dr. V. Shemet, H. Cosler, Dra. J. Zurek, Dr. P. Huczowski y Dr. M. Michalik, por haberme facilitado y ayudado, de una u otra forma, en la realización de este trabajo.

De manera especial, quisiera dedicar este trabajo a mis padres, hermanas, tíos y a toda mi familia, por los consejos, el apoyo y ánimos que sin concesiones me habéis dado durante toda este tiempo.

Alicia, mi vida, te quiero.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Índice de Acrónimos	5
Programa y Línea de Investigación.....	9
Summary.....	19

INTRODUCCIÓN

1 Ámbito Tecnológico y Selección de Materiales	37
2 Fundamentos Teóricos.....	45
2.1 Termodinámica del Proceso de Oxidación en Metales a Elevada Temperatura.....	47
2.2 Procesos de Transporte: Cinética de Crecimiento.....	51
2.3 Oxidación de Aleaciones.....	58
2.3.1 Termodinámica y Cinética del Proceso de Oxidación de Aleaciones.....	58
2.3.2 Formación, Crecimiento y Desarrollo de las Capas de Óxido.....	63
2.3.3 Factores Relevantes en la Oxidación de la Aleación.....	65
2.3.4 Formación y Desarrollo de las Capas de Alúmina.....	70
2.3.4.1 Estimación de la Vida Media en Aleaciones MCrAlY.....	74
2.3.4.2 Formación y Transformación de Fases Metaestables de Alúmina.....	77
2.3.4.3 Comportamiento Mecánico de las Capas de Alúmina.....	84
2.4 Materiales Empleados en Condiciones de Elevada Temperatura	90
2.4.1 Aleaciones MCrAlY.....	91
2.4.2 Barreras Térmicas TBC	94
Estado Actual del Tema.....	99
Objetivos y Resultados Principales	103

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3 Técnicas Experimentales.....	109
3.1 Selección y Preparación de Materiales.....	111
3.2 Termogavimetría y Experimentos de Oxidación.....	114
3.3 Caracterización de la Capa de Óxido.....	116
3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	116
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	118
3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	119

3.3.4 Espectroscopía de Masas de Neutrones e Iones Secundarios (SNMS-SIMS)...	119
3.4 Espectroscopia de Fluorescencia del Rubí y Raman (RFS, RS).....	121
3.4.1 Medidas Experimentales por Medio de Espectroscopía.....	124
3.4.2 Espectroscopía de Fluorescencia del Rubí.....	131
3.4.2.1 El Efecto Piezoespectroscópico.....	134
3.4.2.2 Cálculo de las Tensiones Residuales en Capas de Al_2O_3	137
3.4.2.3 Modelo y Cálculo Matemático.....	140
4 Procedimiento de Validación y Análisis de Estándares Espectroscópicos.....	147
4.1 Estudio de los parámetros de Ajuste de las Líneas R de Fluorescencia.....	150
4.1.1 Separación de la Pareja de Líneas R de Fluorescencia.....	152
4.1.2 Razón de Intensidades de las Líneas R de Fluorescencia.....	152
4.1.3 Forma de las Líneas R de Fluorescencia.....	154
4.1.4 Análisis del Solape y Desdoble de Líneas R de Fluorescencia.....	155
4.1.5 Efecto del Dopaje de Iones en el Ajuste de Líneas R de Fluorescencia.....	163
4.1.6 Efecto de la Temperatura y Densidad de Intensidad del Rayo Láser.....	166
4.2 Análisis de Espectros de Fluorescencia de Fases Metaestables de Alúmina.....	168
4.2.1 Análisis de la Secuencia de Transformación por XRD.....	170
4.2.2 Análisis de la Secuencia de Transformación de la Alúmina por RFS.....	173
4.3 Análisis de Espectros Raman.....	181
 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5 Aleaciones FeCrAlY.....	185
5.1 Composición de las Aleaciones.....	187
5.2 Estudio de la Cinética de Oxidación.....	188
5.3 Caracterización y Morfología de la Capa de Alúmina.....	195
5.3.1 Caracterización de Capas de Alúmina por Medio de RFS y SEM.....	201
5.3.2 Análisis de la Morfología de la Capa de Alúmina.....	211
5.3.3 Análisis del Crecimiento y Transporte en la Capa de Alúmina.....	219
5.4 Medida de la Tensión Residual en la Capa de Alúmina	222
6 Materiales NiCrAlY.....	235
6.1 Composición de las Aleaciones	237
6.2 Estudio de la Cinética de Oxidación.....	238
6.3 Caracterización y Morfología de la Capa de Óxido.....	247

6.3.1 Análisis a Temperatura de 900°C.....	247
6.3.2 Análisis a Temperatura de 1000°C.....	253
6.3.3 Análisis a Temperatura de 1100°C.....	262
6.4 Análisis de las Tensiones Residuales.....	264
7 Barreras Térmicas TBC.....	269
7.1 Composición y Método de Análisis de Muestras TBC	272
7.2 Análisis de Muestras Modelo TBC.....	278
7.2.1 Lote JUW.....	278
7.2.2 Lote KHZ.....	286
7.2.3 Lote HLW.....	295
7.3 Análisis de Álabes de Turbina.....	304
7.3.1 Lote JPT.....	304
7.3.2 Lote KGS.....	316
8 Discusión de Resultados.....	325
8.1 Comportamiento Frente a la Oxidación de Aleaciones Formadoras de Alúmina.....	327
8.1.1 Aleaciones FeCrAlY.....	327
8.1.2 Aleaciones NiCrAlY.....	341
8.2 Análisis de las Tensiones Residuales Generadas en Capas de Alúmina.....	349
8.2.1 Aleaciones FeCrAlY.....	349
8.2.2 Materiales NiCrAlY.....	361
8.2.3 Barreras Térmicas TBC.....	367
9 Conclusiones.....	377
10 Bibliografía.....	385

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

BC – “*Bond Coat*” o Capa de Unión.

CET – Coeficiente de Expansión Térmica.

EDX – Difracción de Electrones por Rayos X.

FEM – Método de los Elementos Finitos.

FWHM – “*Full Width at Half Maximun*” o anchura completa a media altura.

ODS – Endurecimiento por Dispersión de Óxidos.

ppm – Partes por millón.

RFS – Espectroscopía de Fluorescencia del Rubí.

RS – Espectroscopia Raman.

SEM – Microscopía de Barrido de Electrones.

SIMS – Espectroscopia de Masas de Iones Secundarios.

SNMS – Espectroscopia de Masas de Neutrones Secundarios.

TBC – Recubrimiento de Barrera Térmica.

TEM – Microscopía de Transmisión de Electrones.

TG – Termogavimetría.

TGO – Capa de Oxido Desarrollada Térmicamente.

VPS – Proyección Térmica por Plasma en Vacío.

YSZ – Zirconia Estatzizada con Itria.

XRD – Difracción de Rayos X.

PROGRAMA Y LÍNEA DE INVESTIGACIÓN

PROGRAMA Y LÍNEA DE INVESTIGACIÓN

El avance en la eficiencia de los sistemas de producción de energía permite incrementar la temperatura de funcionamiento, acercando los componentes metálicos a condiciones de servicio extremas a elevada temperatura, disminuyendo la durabilidad y la vida media de estos materiales.

En las últimas décadas, los esfuerzos más relevantes respecto a la selección de materiales, se han centrado en desarrollar nuevas aleaciones resistentes a la corrosión a elevada temperatura en ambientes oxidantes, intentado aunar los requerimientos mecánicos y protectores necesarios para operar y aumentar la vida media en servicio. La demanda en servicio exige que la composición química de estos materiales muestre unas propiedades mecánicas inmejorables y una resistencia a la oxidación adecuada. La llave para cumplir con este requerimiento, se sitúa en la generación de una capa de óxido protectora sobre la superficie de un sustrato metálico, la cual, aísla al metal del medio oxidante, debido a un crecimiento lento, continuo y de una alta adherencia. En los rangos de temperatura de servicio comprendidos entre 800°-1200°C, los materiales del tipo $M(\text{Fe, Ni, Co})\text{CrAlY}$ formadores de capas de alúmina (óxido de aluminio, Al_2O_3), ya sea en forma de sustrato metálico o en capa de unión, reúnen las propiedades mecánicas requeridas y una inmejorable resistencia frente a la corrosión (1-3).

Debido a la importancia tecnológica de este tipo de materiales, las líneas de investigación actuales se dirigen hacia el aumento de la durabilidad de estos materiales durante tiempos de exposición prolongados a elevada temperatura. Se ha observado, que las predicciones de la vida media de estas aleaciones en servicio resulta inferior a lo esperado a causa de la pérdida de la integridad de la capa de alúmina, producida por la nucleación y el desarrollo de grietas, la formación de óxidos no protectores y el posterior desprendimiento de la capa de óxido (*“breakaway corrosion”*).

Los procesos iniciales que conllevan la aparición de grietas en la capa de alúmina, se asocian invariablemente, al crecimiento y desarrollo de esfuerzos mecánicos en la capa de alúmina y en el sustrato metálico, estableciendo que,

cuando la energía elástica almacenada en la capa de alúmina alcanza un valor crítico, se reduce por medio de deformaciones plásticas. La habilidad del sistema sustrato-capa de óxido para auto-regenerar la capa de alúmina, depende de la reserva de aluminio en la aleación. Cuando las reservas de aluminio presentes en la aleación disminuyen en un cierto límite, se forman otros óxidos termodinámicamente favorecidos (Ej. $(\text{Fe-Cr})_2\text{O}_3$), los cuales muestran un volumen elevado y baja densidad, generalmente, perdiendo el carácter protector de la capa de óxido. La relación de los esfuerzos mecánicos generados en el sistema sustrato-metal depende principalmente de las condiciones de servicio, de la composición química del metal y del mecanismo de crecimiento de la capa de óxido (4-11).

Por tanto, los sustratos metálicos tipo MCrAlY formadores de capas de alúmina, son los materiales seleccionados para investigar en esta tesis doctoral, centrándose en el efecto de la composición química y de la evolución de la capa de alúmina en condiciones de oxidación a elevada temperatura. Por medio del control de las impurezas (azufre, magnesio, etc..) y la adición de pequeñas cantidades de elementos minoritarios en la aleación (zirconio, hafnio, titanio e itrio), se mejora el comportamiento y la resistencia frente a la oxidación de las capas de alúmina formadas. Este efecto, beneficioso en el crecimiento de la capa de alúmina, está relacionado con la modificación del mecanismo de transporte, de la velocidad de crecimiento, la morfología y la microestructura de la capa de alúmina. El análisis y el estudio de los datos experimentales, según la composición química y el tipo de sustrato metálico seleccionado, se han basado en dos factores críticos para la integridad de la capa protectora, la cinética de oxidación y la generación de tensiones residuales en la capa de alúmina.

- En primer lugar, se han estudiado aleaciones modelo y comerciales FeCrAlY, formadoras de una capa de alúmina homogénea, cuyo análisis e interpretación de resultados formarán la base del estudio de posteriores aleaciones más complejas.
- Seguidamente, las aleaciones modelo y los sustratos metálicos del tipo M(Ni, Co)CrAlY, cuya composición de la capa de óxido es heterogénea, formada principalmente por óxidos de aluminio, cromo y espinelas mixtas.

El estudio del comportamiento de la capa de óxido en este tipo de materiales, resultará complementario para el análisis de materiales tipo NiCoCrAlY utilizados como una capa de unión (*"bond coat"*, BC) en recubrimientos tipo barreras térmicas (*"thermal barrier coating"*, TBC). En estos sistemas, la esperada formación de la capa de alúmina (*"Thermal Growth Oxide"*, capa TGO), se produce en la intercara entre la capa de unión y el recubrimiento cerámico externo, de composición $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$. El desarrollo y la estabilidad mecánica y química de la capa TGO, resulta crucial para la integridad del sistema del tipo barrera térmica.

En este último grupo de materiales, la investigación se centrará en el análisis de la capa de óxido y la detección del tipo de fallo que provoca el desprendimiento del recubrimiento protector. La complejidad de los sistemas formados por barreras térmicas conlleva un coste enorme en la producción de componentes específicos en la industria aeronáutica, desarrollando nuevas técnicas para el avance del análisis y la inspección no destructiva (*"in situ"*) de los componentes en condiciones de servicio, evitando la sustitución prematura y optimizando la vida media, así como los costes de mantenimiento.

Se conoce que la presencia de ppm de iones cromo en la red de la alúmina produce la estimulación de estados energéticos desdoblados que emiten fotones característicos del estado de la red local. Los datos experimentales obtenidos resultan extrapolables al estado de tensión local y de imperfecciones estructurales de la red cristalina de la alúmina. Los estudios resultantes de la interpretación de las señales espectroscópicas y su relación con la microestructura, morfología y defectología en las capas de alúmina, serán la base para el posterior análisis e interpretación en la capa TGO.

A continuación, como una guía para entender las diferentes secciones de esta tesis doctoral, se hace una breve descripción de cada capítulo:

Capítulo primero y segundo: aplicación industrial y fundamentos teóricos

En primer lugar, se expone la relevancia tecnológica y la aplicación industrial de los materiales seleccionados. Seguidamente, se desarrollaran las

consideraciones teóricas básicas para el entendimiento y seguimiento de los datos experimentales y el análisis de los resultados.

Capítulo tercero: técnicas experimentales

En este capítulo, se detallan las condiciones experimentales de oxidación a elevada temperatura, se describen los materiales empleados y se realiza un repaso a las técnicas analíticas utilizadas, termogavimetría (TG), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM), difracción de rayos X y de electrones (XRD y EDX), espectroscopía de masas de neutrones secundarios e iones (SNMS y SIMS). Además, se describirá y detallará el estudio de las técnicas de espectroscopía Raman y de la fluorescencia del rubí (RS y RFS), como método de análisis novedoso y estudio de las características de las capas de alúmina y de los diferentes óxidos formados durante el proceso de oxidación.

Capítulo cuarto: procedimiento de validación y estándares espectroscópicos

Debido a la novedad del empleo de las técnicas espectroscópicas en materiales empleados en condiciones de elevada temperatura y la desviación de resultados en la bibliografía actual, se desarrollaron unos estándares propios necesarios para el análisis y comparación de los datos obtenidos. El desarrollo y la obtención de los materiales de partida, se centró en la obtención de estándares en función de:

- Las diferentes fases metaestables de la alúmina y la vía de transformación en fase estable, se estudiaron por medio de productos puros obtenidos por sinterización. Según los materiales de partida, del tiempo y de la temperatura de oxidación, se analizaron las diferentes fases de la alúmina obtenidas y la secuencia de transformación irreversible.
- Los óxidos presentes en la capa de óxido formada a elevada temperatura.
- Los monocristales de alúmina de referencia en función de la orientación cristalográfica principal (YAG, YAP, zafiro y rubí).
- Además se realizó una interpretación del análisis de los espectros obtenidos de la superficie de la capa de alúmina por medio del ajuste de líneas R de las fases de la alúmina, localizando grietas, defectos

superficiales y deformaciones plásticas (Ej. ondulamiento). La relación entre los espectros y la morfología superficial se realizó por medio de la relación entre la señal espectroscópica (RFS) y la superficie analizada (SEM).

Capítulo quinto: aleaciones FeCrAlY

En este capítulo, se describe el análisis de tres tipos de aleaciones comerciales FeCrAlY, una aleación de forja (Aluchrom YHf) y dos aleaciones ODS (PM 2000 y PM2Hf). La influencia del proceso de fabricación, composición química y propiedades mecánicas se ha investigado en base a las condiciones de oxidación, comprendiendo un rango de temperatura comprendido entre 800°-1200°C en diferentes atmósferas oxidantes (Ar-20%O₂ y aire). Además, se han tenido en cuenta la velocidad de enfriamiento y el espesor del metal base.

Una vez realizado el estudio termogavimétrico y cinético, junto a la caracterización de la capa de óxido formada sobre el sustrato metálico, se desarrolló el análisis y estudio por medio de técnicas espectroscópicas de las tensiones residuales y la identificación de las fases metaestables de la capa de alúmina, además de la caracterización y distribución de los óxidos formados en la propia capa de alúmina e intercara metal-capas de óxido. El estudio de las tensiones residuales en la capa de alúmina se realizó por medio del análisis RFS y, puntualmente por medio de difracción de rayos X, analizando los resultados por medio de modelos matemáticos.

Capítulo sexto: materiales (Ni, Co)CrAlY

Los materiales base M(Ni, Co)CrAlY se estudiaron en el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1100°C, en distintas atmósferas oxidantes (Ar-20%O₂, Ar-H₂(4%)H₂O(2%) y aire). El estudio de estas aleaciones en las condiciones de oxidación descritas, muestra un análisis de la cinética de oxidación con una mayor exactitud en este tipo de aleaciones formadoras de capas de alúmina de composición heterogénea. Los tipos de sustratos metálicos seleccionados se dividen en dos grupos:

- Dos lotes de aleaciones modelo NiCrAlY en función de la composición y de la microestructura (Ni-26%Cr-7%Al-0.4%Y y Ni-9%Cr-20%Al-0.4%Y).

- Un recubrimiento del tipo CoNiCrAlY (Co-28%Ni-24%Cr10%Al0.6%Y) depositado por medio de un proceso VPS sobre un sustrato base níquel (*“free standing Bond Coat”*), similar a la composición de las capas de unión en barreras térmicas.

El estudio cinético y morfológico, junto a la continuación del análisis y estudio por medio de las técnicas espectroscópicas (RFS y RS) realizado en capítulos anteriores, será la base del estudio y comprensión de los sistemas TBC. Las conclusiones obtenidas en este capítulo, podrán ser extrapolables al estudio de las barreras térmicas y en concreto, de la capa TGO. Debido al similar comportamiento y composición de la capa de óxido formada en estos materiales (Cr_2O_3 , Al_2O_3 y mezcla de espinelas), de la microestructura (γ -Ni, β -Ni₃Al α -Cr, y σ -Co(Cr) y del análisis superficial llevado a cabo, se podrá aplicar y desarrollar en la capa TGO formada en la intercara capa de unión-capas YSZ.

Capítulo séptimo: recubrimientos tipo barreras térmicas (TBC)

Por último, los materiales analizados en este capítulo, son recubrimientos del tipo barreras térmicas (TBC) fabricados en forma de muestras modelo TBC y de componentes de aerogeneradores del tipo álabes de turbina. Los experimentos de oxidación se han llevado a cabo en el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1200°C en distintos tipos de condiciones de oxidación, oxidación cíclica y oxidación intermitente. Este último tipo de oxidación consiste en la oxidación isoterma durante distintos periodos de oxidación, tras el cual se analiza la muestra por medio de espectroscopía y microscopía electrónica. Una vez realizado el análisis de la muestra, se vuelve a exponer en condiciones de oxidación durante otro periodo de tiempo, repitiendo la misma dinámica experimental hasta que la muestra pierda su carácter protector.

En este tipo de materiales, la investigación se ha dirigido hacia la caracterización de la capa TGO formada en la intercara BC-YSZ por medio de EDX y del análisis espectroscópico (RFS y RS), además del estudio por medio del microscopio electrónico, estudiando la evolución de las tensiones residuales medias y microestructura y analizando el estado de la capa TGO.

Capítulo octavo y noveno: discusión de resultados y conclusiones finales

En el capítulo octavo, se desarrolla la discusión de los resultados experimentales obtenidos en dos líneas de investigación:

- Estudio del comportamiento de la aleación bajo condiciones de oxidación a elevada temperatura, incluyendo la composición, la morfología, la microestructura y la caracterización de las fases de la alúmina presentes en la capa de óxido.
- Estudio del estado de tensiones residuales de la capa de alúmina y del sustrato metálico. También se realiza la interpretación de los resultados espectroscópicos en las barreras térmicas.

La relevancia de los datos obtenidos por medio de la técnica RFS y de su posterior estudio, se presentan como una herramienta complementaria para el estudio del comportamiento en condiciones de elevada temperatura de materiales metálicos formadores de capas protectoras de alúmina. Debido a la elevada sensibilidad y resolución de las técnicas espectroscópicas y su carácter no destructivo, se puede evaluar la composición de la capa de alúmina y el nivel de los esfuerzos acumulados tras una exposición a elevada temperatura.

BACKGROUND

Currently, further increase of energy system efficient leads to increase the operating temperatures where the component materials are exposed to critical temperature which reduces a service lifetime. Development of resistance alloys at high temperature corrosion environment is essential in materials operating in extreme oxidize environment where the materials selection is a mechanical requirement, structural parameters and services demand. M(Fe, Ni, Co)CrAlY type alloys are used as high resistance alloys and Bond Coat components on ceramic thermal barrier coatings in aero and stationary gas turbine components.

It is commonly on high temperature resistance alloys oxidize form an protective alumina scale (alumina oxide, Al_2O_3) who growth adherent, homogenous and slowly to protect the alloy against continued corrosive environment. Therefore, the protective character itself of the alumina scale governs the MCrAlY alloys lifetime. Alumina scale integrity has been determined and improved by addition of minor amount (ppm) of reactive elements like Yttrium, Lanthanum, Titanium and reactive elements (Zirconium and Hafnium mainly), on the based alloys. The beneficial effect of the minor elements addictions is related to the growth rate, morphology and microstructure of the alumina scale. Also, on TBC system, the thermally growth alumina (TGO) layer which form on the bond coat surface, is believed to be the critical parameter of the lifetime service, in spite of the mechanism and parameters affecting on the system integrity is still open question (1-3).

The lost of alumina scale integrity produces a dramatic damage on the underlying metal by high rate metal consumption, resulting on breakaway corrosion on resistance alloy. As well, local spallation of thermal coating on blades and vanes gas turbine components, is a catastrophic effect under service conditions. During the last decades, alumina researches are focused on the energy strain store and the beginning of alumina scale growth process: critical parameters to predict the loss of integrity and protective alumina scale.

- As an oxide scale grows by metal oxidation, stress invariably develops. The prevalent consensus is that the failure occurs when the stored elastic strain energy in the alumina scale attains a critical value.

- During the beginning of the oxidation process, the existence of unstable alumina phases increase aluminium consumption and develops non-protective alumina scale (4-11, 19 and 28).

AIM OF THIS WORK

The effect on MCrAlY manufacturing process (ODS or wrought alloys), alloy composition, substrate thickness and oxidation conditions on the alumina scale morphology, composition and growth kinetics during oxidation at temperature range of 900°-1200°C has been studied under the objective of:

- Alloy oxidation behaviour and alumina scale phases transformation, including microstructure examination of the oxide surface scale, thermogravimetry studies and oxide scale characterization.
- In detailed evaluation of the residual stresses state.

The FeCrAlY alloys studied involves homogeneous and exclusive alumina scale formation, where the experimental results and later analysis and discussion is applying on NiCrAlY alloys which exhibits complex oxidation behaviour. Ni based alloys exhibits heterogeneous alloy microstructure and mixture of oxide scale composition, mainly formed by alumina scale together with Chromium, Nickel and Cobalt oxides, function of alloy composition. The applied experimental techniques and conclusions on oxides scales formed on the surface of prior alloy systems studied are used as background to investigate and understanding of TBC system. NiCoCrAlY layer is a bond coat (BC) materials in TBC system, where the buried alumina scales (Thermally Growth Oxide, TGO layer) grows under ceramic layer YSZ (Yttrium oxide Stabilized with Zirconia layer, $\text{ZrO}_2\text{-8\%Y}_2\text{O}_3$).

Model TBC standard samples and gas turbine blade components experimental results and analysis interpretation, are focused into the progression of damage and failure indications. The experimental activities was aimed to detect premature failure and evaluate sample integrity by Ruby Fluorescence Spectroscopy. Therefore, various microstructures features as function of thermal cyclic (1000°C in air flow) and intermittent oxidation (1100°-1200°C) have been

carried out. We call it intermittent oxidation to isothermal oxidation during certain period of time and cooling to room temperature. Then the sample is visual inspected looking for any kind of surface damage and RFS analysis (this process got no more than 24 hours). Then the sample is again oxidize at same conditions.

Alloys and Thermal Coating type M(Fe, Ni, Co)CrAlX and TBC

Improving resistant materials to high temperature oxidation conditions is due to formation of protective Al_2O_3 scale:

Alumina scales

Slowly growing and rehealing propertie function of crystal structure:

- Thermodynamically stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase
- Metastable $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase

Gas tight and adherent to metal depending on:

- R.E. Additions and impurities control.
- Residual stress store
- Oxidation conditions and sustrate thickness

Alloy lifetime limitations of metal-oxide system is function of:

- Strain state store on alumina scale and oxide response.
- Alumina reservoir depletion necessari to continuos forming alumina scale on metal surface.

Main Aims :

- Analysis of oxidation behaviour of different alumina formed alloys and TBC systems
- Microstructural and morphology analysis of Al_2O_3 scales.
- Análisis of stress state and phases transformation on alumina scales
- Spectroscopy analysis on alumina scales

Experimental

Studied Alloys

FeCrAlY - Construction materials
NiCrAlY - Model Alloys
(Ni,Co)CrAlY - Overlay Coatings
- BC beneath TBC

Function of:

Composition
Alloy Thickness
Manufacturing Process.

Oxidation Conditions

- Isothermal and Cyclic oxidation: 800°-1200°C
- Short oxidation time < 200 hours
- Longer oxidation time < 4000 hours
- Oxidizing enviroment:
Ar-20% O_2 ; Ar-4% H_2 -2% H_2O ; Air
- Cooling Rate:
1-10°C/min / Air / Water Quenching

Oxide scale caracterization,
microstructure and morphology
analysis

Oxidation kinetics and growht
mechanims thought Al_2O_3 scale

TG
XRD-EDX
SEM-TEM
SNMS-SIMS

RFS

Internal standard analysis of
 Al_2O_3 phases and oxides formed

Identificación of $\gamma/\delta/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
on alumina scales

Measurement residual stress and
failure analysis on TGO layer

CHAPTER DESCRIPTIONS

Chapter First and Second: Industrial application and theoretical background

On the first chapter, advanced material of high temperature applications and its relevant technologic are expose to define the material selection. The Second chapter describes the basic theoretical considerations regarding to high temperature oxidation of metals and material science background, which is necessary to understand the experimental results and analysis data.

Chapter Three: Experimental techniques

Oxide scale composition, morphology, residual stress and microstructure were analyzed by using Scanning and Transmission Electron Microscopy together with X-Ray Analysis (TEM, SEM and EDX), X-Ray Diffraction (XRD), Secondary Neutron and Ion Mass Spectroscopy (SNMS and SIMS), Transmission Electron Microscopy (TEM), Ruby Fluorescence and Raman Spectroscopy (RFS and RS).

Chapter Four: Valid procedure and spectroscopy standards analysis

On MCrAlY alloys and TBC system, always it is present enough amount of chromium on alumina scales or TGO layer to evaluate a characteristics stimulated luminescence from Cr^{3+} ion doped Al_2O_3 by spectroscopy techniques (RFS technique). It is necessary a precise knowledge of fluorescence emission on Cr^{3+} ion doped Al_2O_3 scale, as well as the inherent Raman effect (RS Technique) to oxide scale characterization, including: peak fitting analysis of R_1/R_2 fluorescence lines, alumina phase identification, and Rama peaks identification of main oxides formed at oxidizing products.

Preparation, measurements, analysis and interpretation of internal standard was carry out by pure oxides powders (common oxides formed on alumina scales), alumina phase powders, and single crystal (Ruby and Sapphire by different crystallographic orientation). As well, it was analyzed oxide scales formed on model alloys (Ex. FeCrAlY) to relate light emission signal and morphology, surface defects, residual stress store understanding and oxide scale composition. First damage indications (cracks and spallation) was analyzed by the frequency shift

and peak shape (bimodal spectra or non-peak fitting spectrum) of the Cr^{3+} R-fluorescence lines on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and related to the morphology.

Chapter Five: FeCrAlY Base Alloys

The oxidation and mechanical behaviour of FeCrAlY based alloys (oxide dispersion strengthened and wrought alloys) at high temperature (800°-1200°C) are investigated. The oxidation resistance properties of the alloys are related to oxide scale integrity and adherence, taking into account:

- The influence of accommodate residual stress into alumina scale, describing a possible mechanism to detect critical parameters affecting oxide scale integrity.
- The effect of alloy additions, temperature and time dependence on the phase transformation in alumina scales formed on alloy surface.

To investigate both effects, a set of data experiments are carried out on three different FeCrAlY alloys: a wrought alloy (Aluchrom YHf, 0.1 mm and 2 mm thickness) and two different strength alloys: 0.5% Y_2O_3 (PM 2000, 0.15 mm and 1.5 mm thickness) and 0.3% Y_2O_3 (PM 2Hf, 0.15 mm thickness) (table 10). The oxidation experiments are focused on kinetic and growth mechanism studies at temperature ranges of 800°-1200°C by isothermal oxidation from three hours up to a maximum time of 200 hours in Ar-20% O_2 (figures 57 and 60). Complementary oxidation studies were realized on air flow conditions during shortest oxidation time (minutes) by different cooling rates (water quenching and air flow). Residual stress measurement in alumina scale grown on FeCrAl alloys were conducted using RFS technique and the results compared with common theoretical considerations and additional XRD stress measurements (figures 84 to 88).

1) Reactive elements distribution on the alloy and alumina scale is related to the form of incorporation, by conventional casting process or wrought alloys (dissolved or forming an intermetallic compound) and function of the percent present on the alloy, as well as temperature and time dependence. Comparison between different alloys composition shows influence on the oxide scale formation of minor alloying addition or impurity like Y, Ti, Mg, Hf and Zr; depending on the oxidation time and temperature range. The effect of element content on FeCrAlY

ODS alloys exhibits particular growth mechanism which produce totally different surface morphology at temperatures around 1000-1100°C (figure 75).

The minority elements additions (mainly Yttrium, Titanium) on the alumina forming alloys (ODS type) results on alumina scale which exhibits flat and adherent oxide scale, function of the kind of metallurgy addition. Yttrium additions modified oxygen transport through alumina scale, related to the formation of yttrium-containing, oxygen conducting oxides on alumina grain boundaries (YAIO spinel), temperature and time dependence. On Aluchrom YHf alloys, it is formed MgAl_2O_7 scale on the outpart of alumina scale, as well as YAIO on grain boundaries and alumina-alloy interface (figure 80).

The effect on the alumina microstructure properties at 1100-1200° C results on columnar grains structure of the inner part of the oxide scale and equiaxed on the outpart of the oxide scale. The exchange diffusion mechanism by promoting O^{2-} diffusion through the oxide grain boundaries and avoiding Al^{3+} diffusion through the oxide grain lattice, forming the new oxide on the interface metal-oxide scale. The oxide scale mainly grow at the oxide scale-gas and oxide scale-alloy interface due to parallel aluminium and oxygen diffusion as shown by the presence of ^{18}O peaks at two interfaces after two-stages oxidation in SNMS analysis (figures 81-82). There is a third peaks at SNMS analysis indication of in-scale growth (by enhanced isotope exchange and it cause a convolute oxide scale). The amount and distribution of iron and chromium in the alumina scales as function of time are correlated with the scale transport phenomena (Ex. Fe based ODS alloy grows nearly exclusive by inward oxygen grain diffusion).

2) The formation of alumina scales have been found to occur by phase transformation from metastable alumina phase ($\gamma/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) and, by direct nucleation of the stable phase. It was founding relation between surface defects and preferential alumina nucleation sites, like grounding and/or lamination lines from hot rolling process, and around oxides already formed on the alloy surface (mainly Fe_2O_3 spinels $\text{Fe}_2(\text{Cr,Al})\text{O}_3$) (figures 58 and 67-73).

Decrease an absolute residual stress value in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase under presence of metaestable alumina phase has been found at low temperature (less than 1000°C) and locally at high temperature (1100-1200°C mainly in Aluchrom

YHf) (Figure 76). The stress variation is quite rapid and changes from maximum to minimum stress within distance of 2-3 μm on metastable presence, the produced tensile stress accompanying the constrained $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases transformation (Figure 76). Furthermore, the stress distribution does not correlate with any obvious feature of the contour distribution that produced theta alumina phase Island.

3) Compressive stress growth and relaxation process happens during oxidation and cooling time. The studied materials varied in their thermo-mechanical and especially creep properties as well as in their initial metal thickness values. The experiments results revealed that the stress relaxation at high temperature and during cooling strongly depends on the creep strength of the specimen, which is determined by the specimen thickness (time dependence) and/or the type of material (figures 84 and 85). The cooling rate has a significant effect on the residual stress, in case of the “creep-weak” wrought alloy, but the effect is not significant in case on creep-strong resistant ODS alloy (figure 81, 82 and 86b). The present results indicate that high compressive oxide growth stresses in excess of -1,5 GPa can be generated in the early stages of oxidation. These growth stresses do not exhibit substantially dependence on the specimen geometry or on the alloy type. They relax with time and this relaxation at high temperature is faster in case of the wrought alloy than for the ODS alloy.

Additionally, for all studied systems, except 2 mm thickness PM 2000 alloy, a transition from compressive to apparent tensile growth stresses after longer exposure times occurs (figures 84 and 85). For very thin Aluchrom YHf specimens ($h_m = 50\text{ }\mu\text{m}$) this transition might be explained by nearly total Al-depletion of the substrate material and the corresponding decrease of the thermal expansion coefficient. However, the validity of the theoretical calculations based on an “ideal flat” surface cannot be assured at least for such thin substrates (figures 87). In fact, geometrical irregularities, “non-even” relaxation of the stress or micro-cracking in the scale are likely to affect the calculated residual and/or growth stresses even for thicker specimens.

Chapter Six: NiCrAlY Base Alloys

Basic studies was carried on model NiCrAlY based alloys in form of bars stock of 1-2 mm thickness, oxidize at temperature range of 900°-1100°C with different conditions, Ar-20%O₂, air flow and Ar-4%H₂-2%H₂O. The multiphase characteristic of NiCrAlY alumina formed alloy produce an inhomogeneous oxide scale composition and morphology similar to bond coat into thermal barrier coating (TBC) system. To interpreted and extrapolate the analysis into TBC-BC system, a complementary model CoNiCrAlY coating have been sprayed into Ni-based alloy ("free standing Bond Coat"). To investigated the effect of alloy composition, it was selected different NiCrAlY alloys systems to well understand:

- The effect of each phase transformation and oxide scale composition.
- The residual stress state related to composition and oxidation conditions.

1) Two different alloy compositions have been studied to understand the oxidation behaviour function of the prevalence alloy phase, γ/β -phases (table 11). Each phase of each alloy will form different oxide around grain boundaries on the alumina scale as YAG, chromium, nickel oxide and spinel like Ni(Cr, Al)₂O₃ (figures 91-93). The amount of Y-Ni rich particles present on the surface and the distribution depends of microstructure (6%Al content produce γ/γ' -phases microstructure and 12%Al content produce γ/β -phase microstructure). Fine precipitates of internal oxides beneath the oxide scale (in case of 12wt%) or Ni-Y rich intermetallic compounds exclusive present at grain boundaries (in case of 6%Al) which indicate that is necessary decrease a Y content levels beneath 0.5wt% to often better oxide adherence. There are indications of heterogeneous transformation of Ni and Co oxides into alumina scale or spinel, after a transitive period under oxidation (figures 89b-90b and 98). At the beginning of the oxidation process is formed such oxide which begin to be dissolved exhibiting time dependence as well as the alumina scale composition and morphology is study.

2) The effect of the volumetric change of metastable alumina phase (γ/θ -Al₂O₃) into stable α -Al₂O₃ phase on the oxide scale at temperatures above to 1100°C, become relevant because of: the oxide growth mechanism is rather complex; and the heterogeneous oxide scale morphology different from each batch studied (figures 97, 102). The presence of significant amount of metastable

alumina phase after exposure temperatures of 900°-1000°C and almost at short oxidation time at 1100°C is function of the alloy composition: high aluminium content (20%wt) promote outward diffusion besides 7-10%Al content exhibit inward oxygen diffusion and most rapid phase transformation.

3) Residual stress measurements at heterogeneous surface scale result on high deviation data together with the formation of non exclusive alumina scale, indication of high strength data due to oxide inclusions. There is indication of high amount of dissolved ions on the alumina network which produces different interatomic distance and therefore an unusual frequency shift data. At high temperature, 1100°C, the presence of θ -Al₂O₃ phases locally at shorter oxidation times has been detected on NiCrAlY alloys (β -NiAl), what it was related to the surface morphology like ridge-network (figures 97a and 102b). The YAlO spinel oxide formed by alloy additions, in metallic form or as dispersed particles, is incorporated to the oxide scale (grain boundaries and interface oxide-metal), in state that the creep properties are the main different (distribution on the bulk alloy) (figures 102-104).

Chapter Seven: Thermal Barrier Coating

The MCrAlY bond coat material is believe to be the most critical element of the entire TBC system, due to system failure occurs on the interlayer TGO-BC. The TBC systems studied are formed by base substrate (Ni base single crystal) coated with alumina forming Bond Coat (BC, NiCoCrAlY type) plasma sprayed (114), and the sprayed ceramic thermal barrier coating, commonly consist of Yttrium oxide Stabilized with Zirconia layer (ZrO₂-8%Y₂O₃) applied by electron beam assisted physical vapour deposition (EB-PVD) (figure 25 and 107). The oxidation resistance and system integrity during cyclic and isothermal oxidation at temperature range 1000°-1200°C are investigated following:

- The well knowledge of the most relevant parameters affecting lifetime components like growth rate, morphology and microstructure of the thermally growth oxide layer (TGO).
- The complexity of TBC system and the relation ship between different interfaces formed (Ex. Ni singlecrystal-BC, BC-TGO and TGO-YSZ) are

critical parameters to prevent the system service failure. Taking into account that, the main emphasis is focused on the time dependence of the TGO composition, morphology, crack formation and growth within and around TGO layer.

- Analysis and interpretation of the stress state and alumina phase transformation and failure mode will be relate to crack formation, waviness interface and composition of TGO-BC interface to predict failure system by RFS technique.

Aero gas turbines components (two batches) and standard TBC-BC samples (three batches) was selected to investigated lifetime, oxidation behaviour and failure mode (tables 12 and 13). Cylindrical standard samples (around 30 mm length and diameter of 8 mm) was selected to realize cycle oxidation (120 minutes at oxidation temperature and 15 minutes cooled) and intermittent oxidation experiment at temperatures range of 1000°-1200°C in air flow. Two different turbine blade manufactured was used as additional source sample, cutting in several specimen of different shape and size (function of the initial position on the as received blade turbine) (Figure 27).

1) The TGO layer exhibit undulated interface (polishing treatment prior to EB-PVD process), inhomogeneous morphology and composition related to multiphase microstructure composition of the BC (figures 109, 116, 121, 128 and 138). The splat microstructure of each BC layer is formed by σ -Co (Cr), β -NiAl, γ -Ni, α -Cr, and γ' -Ni₃Al, function of oxidation time and temperature range. The effect of diffusion elements thought BC-TGO interface, temperature and time dependence, have been found to be connect with TGO thickness and waviness, interface TGO-YSZ, and cracks (figures 112, 124, 128 and 134).

2) Different manufacturing process of aero engine components of each company has been found relevant to integrity of TBC system. The BC finishing surface prior to deposited YSZ thermal coating and YSZ coating process deposition. Besides influence of temperature and time dependence is relate to catastrophic spallation of YSZ coating. The complexity during manufacturing process and improve of TBC-BC system composition make RFS analysis

interpretation difficult to extrapolate as non destructive analysis technique (figures 134 and 138).

3) There is indication that the presence of significant amount of metastable alumina phase as on received conditions and after several oxidation cycles on exhibits the longest lifetime (figures 121, 124 and 128).

4) Thermal coating system failure by spallation of the top coating, usually interface TGO-YSZ, after formed a critical TGO thickness where elements migration and diffusion into BC-TGO interface promotes growth and development of cracks and larger decohesion areas between TGO and BC layer. Mainly effects are involved like energy store on TGO layer, structural changes inducing volumetric phase transformation, oxides inclusions behind or on TGO layer, and preferential oxygen path through YSZ layer formed at cooling. Instability of the TGO-BC interface waviness leading to localized cracking at the YSZ-TGO interface and wrinkling the YSZ after few cycles, growth of different oxidation products like Ni-Co rich oxides at the TGO-BC interface increasing the strain state of the TGO layer. Cracks nucleation could be related to the constrain plane between BC and TGO waviness areas (valley and ricks).

Chapter Eight

Main results of different alloys systems are analyzed and interpreted by two main directions:

- Alloy oxidation behaviour function of alloy composition and oxidation conditions (figures 143-148).
- The residual stress analysis on alumina scales function of microstructure properties; alloy and oxide composition; substrate-oxide thickness and oxidation conditions (figures 153-162).

CONCLUSIONS

We present the major conclusions derived from our experimental work.

1. The formation of a protective alumina scale over the surface of a metallic substrate, M(Fe,Ni)CrAlY alloys or the coating type CoNiCrAlY, occurs through the transformation from the metastable alumina phase into a stable Alumina phase, under the specified conditions of oxidation at high temperature (800-1200°C). The composition and morphology of the alumina scale depends mainly of the composition of the substrate, of oxidation conditions (temperature, time and oxidant environment) and substrate surface treatment conditions.
2. The topology of the alumina scale formed over the surface of a metallic substrate is present in two different forms. One form develops a coat with a flat surface composed on Iron (ODS) and Nickel based alloys. While the second form is develop by markedly undulated surface on Aluchrom YHf alloy and TBC systems. The different types of mechanisms to relief store strain accumulated during cooling time and the surface treatment of the metallic substrate or coating, determines the topology of the alumina scale and metal.
3. The coexistence of $\gamma/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phases, on Iron based alloys in the temperature range of 800°-1000°C, is located around oxides formed locally (Fe_2O_3) and around metal surface defects produced during the manufacturing standard process like Hot Rolling or grounding process. On the rest of the batches analysed, Nickel based alloys or TBC samples, Alumina scale or TGO layer exhibit heterogeneous type composition (Al_2O_3 , NiO, Cr_2O_3 , and spinels like (Ni,Cr)AlO), mainly detecting $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Alumina phase presence is distributed homogeneously over the interface TGO-YSZ.
4. The morphology of the scale of Alumina shows basically three types of structures depending on the predominant phase: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase develops in elongated grains, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase develops in thin grains sheets and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase is present as equiaxial grains. Grains of metastable Alumina phase growths up to the prevailing spinel structure collapse, depending the oxidation conditions transforming into stable Alumina phase.

5. The stability of the metastable Alumina phase has been observed locally up to 1100°C on Iron based alloys, although the influence in the kinetic growth of the oxide scale is limited to temperatures of 1000°C according to the type of alloy. On Nickel based alloys and standard TBC batches, at a temperature of 1100°C, is detected a major influence of the metastable phases in the kinetic of growth of alpha Alumina phase.

6. The development of Alumina layer is controlled through metastable phase growth mechanisms at $\leq 900^\circ\text{C}$, by the outward diffusion Aluminium cations through Alumina-gas interfaces. However, at higher temperature, changes in the growth mechanism is associated to the Alumina phase transformation process, relate to inward oxygen diffusion through grain boundaries, and to some extent through the lattice grains of alumina itself.

In the Iron based alloys (batch HZH), and Nickel based alloys (batch DCA) at temperatures range of 1000-1100°C a different oxidation behaviour is seen which it is related to the surface morphology formed by a honey comb structure. This kind of surface morphology is related to a mixture of growth mechanism corresponding with an outward diffusion of cations and inward diffusion of anions.

7. The growth of the alumina layer contains other oxides thermodynamically lower stable. Depending on the batches of alloys and thermal barriers, it has been observed that the growth of the alumina layer containing a high proportion of oxides located on TGO-BC and oxide scale-gas interface like Cr_2O_3 , NiO , CoO , and NiAl_2O_4 . In TBC systems it has been observed that the diffusion of certain elements such as, Rhenium, Tungsten, and Tantalum forming large intermediate compounds that are detrimental for the entire system due to their location on the critical BC-TGO interface.

8. Minority elements or impurities presents on Iron based alloys (Mg , Y , Zr , y Ti) diffuses towards Alumina layer and produces oxides type spinels like MgAl_2O_4 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, y $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$.

High rate of magnesium diffusion through the outward part of the Alumina layer has been detected at 900°C in form of MgAl_2O_4 spinel. A major portion of magnesium is located in the areas where the meta-stable Alumina phase is

concentrated. The magnesium enrichment on the oxide scale and the spinel formation induces the development of internal vacancies, porosity and microcracks, related to the relief compressive strain, formation of metal-Alumina waviness interface and high plastic deformation (case of Aluchrom YHf alloy). The high Magnesium amount is located around areas with presence of metaestable Alumina which is related with outward cation diffusion mechanism.

The Yttrium spinel, detected in most of the analyzed samples is produced by the diffusion coefficient and the high oxygen affinity, inducing a change in the of transport mechanism. Yttrium oxides nucleates at grain boundaries suppress of the outward Aluminium diffusion through the oxide scale and promotes the inward oxygen diffusion to the inner part of the oxide scale, reducing the growth rate and obtaining a higher adherence of the oxide scale to the substrate (*“peening effect”*). According to the type of spinel formed, it can be localized on the Alumina layer, metal-alumina layer or Alumina layer-gas interfaces, generating $Y_2Ti_2O_7$, YAM, YAH, or YAG, showing a flat topology.

9. RFS technique studies has been done by average residual stress values measured at room temperature, stress gradients distribution through Alumina layer, cracks and surface defects, characterization of metastables Alumina phases and identification of different oxides. It has been verified by means obtained with fluorescence analysis. Also in agreement with studies performed with Alumina fluorescence Cr^{3+} R lines on Alumina layer formed over alloy, it is also applicable to the study of layers of TGO formed on TBC samples.

This complementary method of the alumina scale analysis develops with prediction of protection Alumina layer failure by spectroscopic studies of the double couples of R lines, and its relation with strain stress gradients of the TGO layer, plastic deformations and Raman oxides characterization. The study of spectroscopic peak fitting parameters of the lines R, frequency shift, and full width high maximum (FWHM) change in all batches with oxidation time, and it is associated with an increase of the stress gradients of TGO layer.

The results showed that the major part of compressive strain accumulated on the alumina scale is generated during the cooling time, where the stress produced during the exposure at high temperature oxidation is being reduced by

mechanisms that have not been completely clarified. Consequently, the properties of metal creep, directly related with its thickness and of the Alumina layer will determine the residual stress level on Alumina scale. The cooling rate has a remarkable effect on sheets type thickness and on alloys with properties of elevated creep, and they are insignificant or have a weak effect on ODS alloys type.

10. Regardless of the type of metal understudy, the compressive stress growth is around of 1.5 GPa during the first oxidation stages. After a certain period of oxidation, it can be observed a transition from the compressive stress growth to the tensile stress growth, except for the alloy PM2000 (ODS) with a 2mm thickness. With Aluchrom YHf batches and low thickness, transition may be explained through the decrease of the aluminium content on the substratum and metal TEC reduction.

In general, the effect of creep depends upon the temperature and oxidation time of which involves a stress compensation at oxidation temperature by means of the balance between growth stress by the growth process itself and stress relief by plastic deformation process. At temperatures of 1200°C an increase on the stress growth value is noted that decrease during the cooling time due the effect of the substrate creep .

11. The proposed premises for the calculation of the residual stress can not be sufficiently precise to determine geometrical considerations, as found in surfaces and in undulated interfaces, inclusions of irregularities and microcraks. Similarly, the variation of the coefficient of thermal expansion of the oxide layer will depend upon it's composition, giving place to the influence from the presence of several oxides directly to measures of located efforts.

12. The average residual stress level in TBC samples indicate that after a determined period of time, the level of residual tensions shows a constant value of around -4 GPa. The quantity of the residual stress level is independent of the exposure time that is related to the thickness of the TGO layer, a value that is critical for the integrity of the system. It is noted that according to the oxidation conditions the transition period is influenced by the presence of the metastable

Alumina phase, cracks nucleation, adherence of the TGO layer to the metal and the degree of the waviness TGO layer.

The BC surface treatment prior to the deposit of the YSZ layer is critical for the integrity of the system, since substantial differences has been observed on the resistance between the concave and convex faces of the same turbine component.

13. The massive formation of a metastable Alumina phase on the TGO layer results in a beneficial effect for the durability of the systems already studied. The presence of these phases is accompanied by the nucleation of cracks, porosity formation, compressive strain generation and mixture formation of Al_2O_3 -YSZ areas. The presence of a relevant amount of metastable Alumina phase in a oxide layer formed mainly by Alpha Alumina phase decreases the compressive stress store due to the volumetric change associated with the phase transformation. This process leads to generation of tensile stress, microcracks and development of porosity. Such effects induce the relief of strain during oxidation and cooling period. All the investigated batches show differences in compressive stress value of 1 GPa between different areas formed by the coexistence of metastable and stable Alumina phase compared with areas composed exclusively of Alumina phase. That means that presence of metastable Alumina phases during first oxidation time modified the alumina scale conditions according to the amount of metastable phase present and, possibly, also due to the phases transformation rate is produced.

1. ÁMBITO TECNOLÓGICO Y SELECCIÓN DE MATERIALES

1. ÁMBITO TECNOLÓGICO Y SELECCIÓN DE MATERIALES

La resistencia frente a los ambientes oxidantes a elevada temperatura y los requerimientos mecánicos necesarios (termofluencia, conformabilidad, etc.) para operar en condiciones reales de servicio, demanda una clase de materiales que aúnen ambas propiedades y aumenten la durabilidad de los componentes. Las condiciones de servicio en las que operará cada componente determinan el tipo de aleación o sistema de capas empleado. El tipo de materiales seleccionado para operar en condiciones de elevada temperatura se denomina MCrAlX, empleados como aleación o depositados en forma de capa de unión en sistemas TBC, donde "M" representa al material base (hierro, níquel o cobalto), y X representa pequeñas adiciones de elementos minoritarios (Y, Ti y elementos reactivos principalmente) (166, 222).

La resistencia mecánica, estabilidad química y resistencia a la fatiga termomecánica, junto a una buena ductilidad y elevado punto de fusión le confieren altas propiedades de fluencia y control de precipitados intermetálicos. La resistencia frente a la corrosión de este tipo de materiales, se debe a la formación de la capa de alúmina protectora (óxido de aluminio o corindón, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), la cual, actúa como una barrera aislante contra la difusión de oxígeno hacia el metal, controlando la reacción entre el metal base y el medio oxidante. El carácter protector de la capa de alúmina se debe a un crecimiento lento, a una adherencia inmejorable con el sustrato metálico y una alta estabilidad química (1-7). La fase estable del óxido de aluminio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), y en especial, las fases metaestables (Ej. $\gamma\text{-}\delta\text{-}\kappa\text{-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), tienen un tamaño de partícula pequeño, una gran superficie de área y una alta actividad catalítica superficial.

La mínima fluctuación del precio en el mercado del óxido de aluminio muestra una amplia aplicación industrial, empleándose como absorbente y transportador catalítico, como recubrimientos refractarios y abrasivos suaves, además de aplicaciones como material cerámico en condiciones operativas extremas (4, 11). Las aleaciones comerciales FeCrAlY formadoras de capas de alúmina muestran excelentes propiedades resistentes frente a la oxidación. Si además se requieren propiedades de termofluencia óptimas, la metalurgia actual produce aleaciones endurecidas por solución sólida (aleaciones ODS) (8-10).

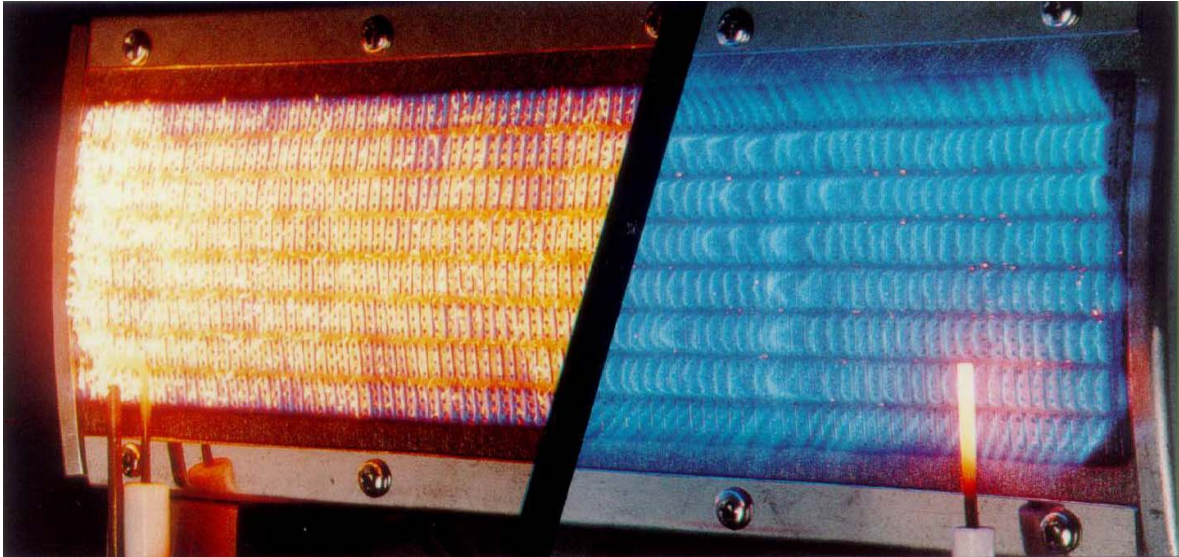


Figura 1. Horno de tratamiento térmico compuesto de fibras formadas por aleaciones FeCrAlY.

La principal diferencia entre las aleaciones comerciales y las aleaciones ODS reside en la adición metalúrgica de óxidos endurecedores (Ej. Y_2O_3), provocando una mayor resistencia a los esfuerzos mecánicos con una resistencia similar frente a la oxidación (111-112, 130).

Las aleaciones FeCrAlY, conformadas como alambre y lámina, se emplean en determinados sectores industriales como fibras de quemadores en hornos de secado, de tratamientos térmicos, etc. (figura 1), en elementos de montaje (figura 2) e intercambiadores de calor.

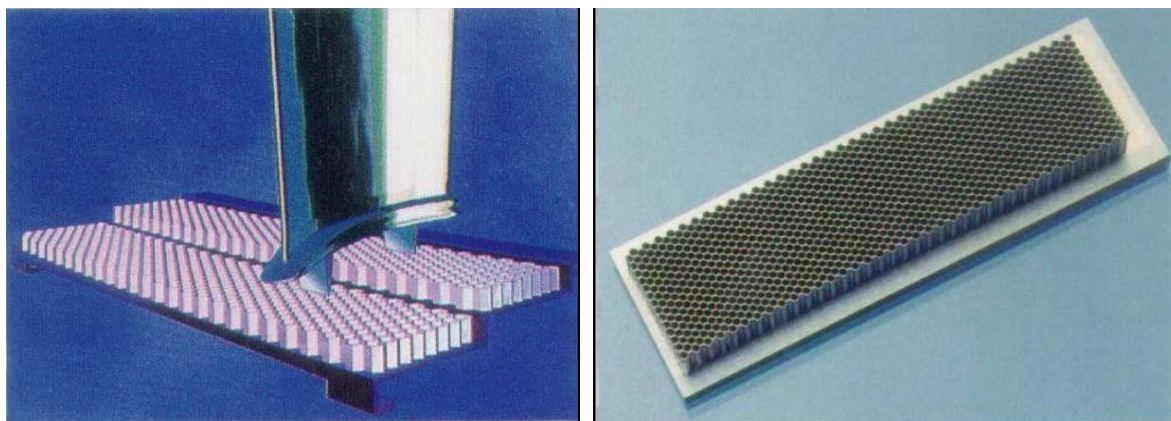


Figura 2. Componente estructural, “honeycomb seal”, de una turbina de gas desarrollada con la aleación PM 2000 (Honeycomb Neoment Ltd.).

Actualmente, es frecuente su uso en el sector de la automoción como catalizadores, resistencias de precisión en coches y filtros de gases calientes. El

empleo de estos materiales en el ámbito doméstico se sitúa como fibras calentadoras en tostadoras, hornos, etc.

Las superaleaciones base níquel ofrecen una inmejorable resistencia a los esfuerzos mecánicos requeridos y buena resistencia frente la oxidación, empleándose extensamente en la industria actual. Sin embargo, al exponer la superaleación a condiciones extremas de oxidación y debido al estado de inestabilidad de la microestructura de esta aleación, se forman fases secundarias perjudiciales para la estructura. La tolerancia de estas aleaciones a la adición de elementos metálicos, aumenta sus propiedades ya que se reduce la formación de estas fases secundarias y aumenta la estabilidad de la capa de unión (BC) y capa TGO (222).

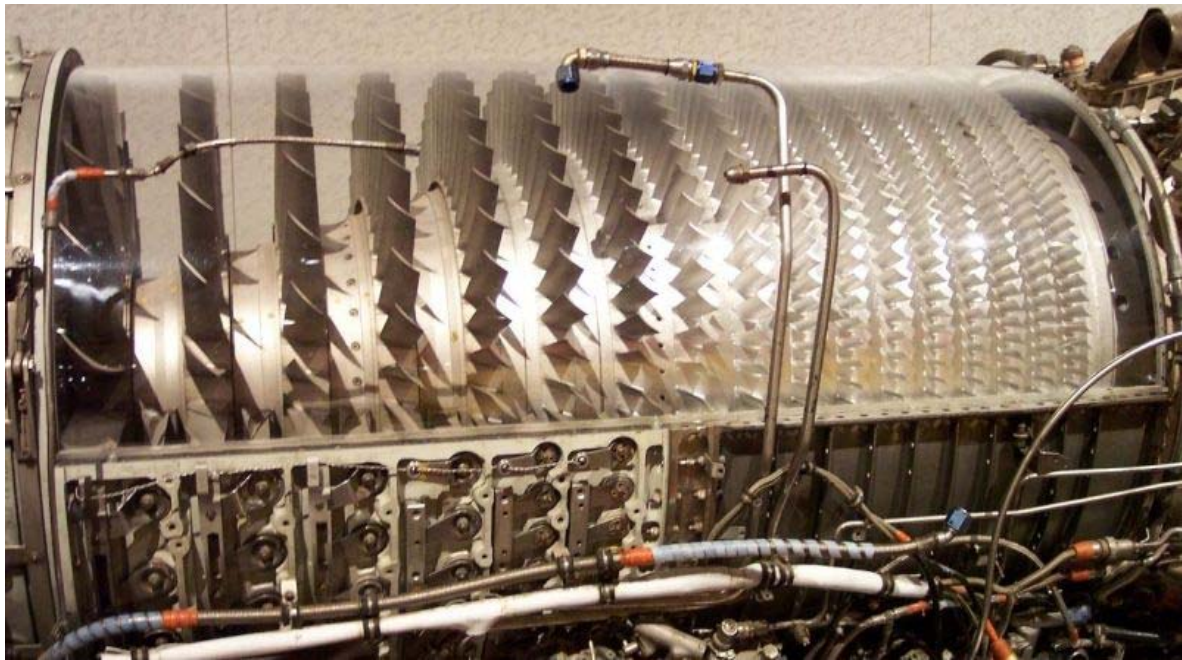


Figura 3. Plataforma del compresor GE J79, componente de una turbina de gas.

En el sector aeronáutico o de generación de energía, las temperaturas operativas en servicio están limitadas por el empleo de materiales metálicos que resistan las condiciones exigibles. Debido al aumento de la eficiencia de los sistemas de energía, se puede llegar a operar a temperaturas cercanas al 90% del punto de fusión del metal base. En las secciones más calientes de los motores o turbinas de gas (figura 3) coinciden elevadas temperaturas y grandes cargas centrífugas, medios oxidantes muy agresivos y la posibilidad de impactos a gran

velocidad por objetos sólidos extraños (166). El elevado precio en el desarrollo de nuevos materiales y de la ingeniería industrial determina reducir el coste efectivo total del componente aumentando su vida útil (144, 166).

Actualmente, la disminución de la temperatura en la parte interna de los motores se consigue por medio de conducciones internas refrigeradas, el desarrollo de un diseño más eficiente y por medio de la aplicación de recubrimientos térmicos TBC. Estos sistemas de recubrimientos térmicos están formados por un sustrato base níquel, una capa de unión del tipo (Ni, Co)CrAlY y un recubrimiento térmico (YSZ) (122). De esta forma, el sistema de capas consiguen aislar al sustrato metálico del medio oxidante y disminuir la temperatura en la intercara sustrato-capas de unión.

Los sistemas TBC y aleaciones base níquel se emplean en componentes de las turbinas de gas, en motores de aviación, de competición y aeroespacial, en las secciones que soportan las mayores temperaturas y cargas como álabes, palas y placas expuestas en la primera y segunda etapa de una turbina (figura 3). En el sector de la automoción de competición, el alto rango de régimen de revoluciones que alcanzan los motores, genera un alto grado de desgaste en las cabezas de los pistones y cilindros, además el calor generado contribuye a la disminución del rendimiento del motor. Utilizando sistemas del tipo TBC como recubrimiento de ciertas partes de los pistones, de bloques de las culatas y cilindros, se aumenta la eficiencia del proceso permitiendo una combustión más eficiente y, por ende, una mayor eficacia del proceso y un uso más prolongado.

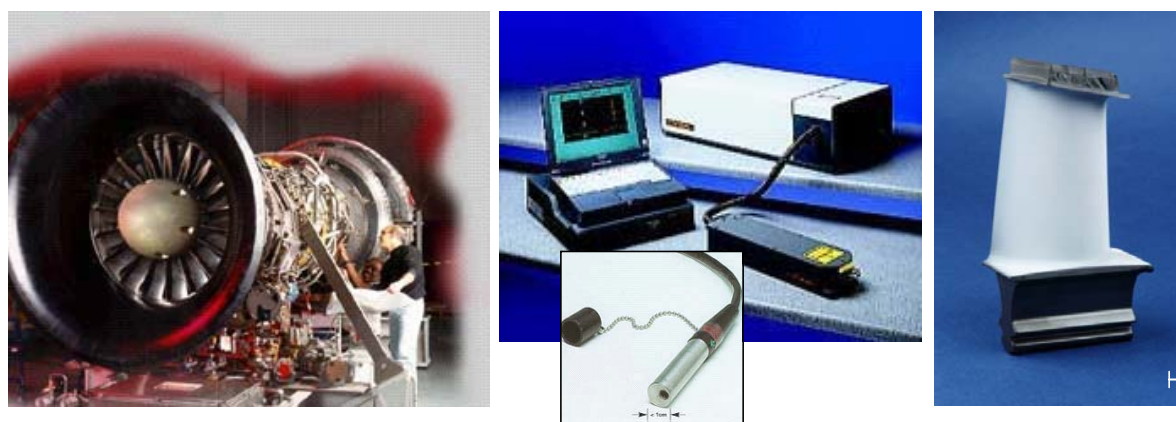


Figura 4. Posibilidad de utilizar las técnicas espectroscópicas in situ en componentes industriales, como álabes de turbocompresores.

El comportamiento de los materiales frente a la oxidación en las condiciones de servicio a elevada temperatura, se determina por la formación de una capa protectora de alúmina, de la cual dependen la integridad y la durabilidad del componente. La espectroscopía de fluorescencia del rubí (RFS) se desarrolla como un análisis de las capas de alúmina por medio de la fluorescencia del ión cromo en fases de la alúmina, de inmejorable resolución espacial, tiempo de análisis mínimo y sensibilidad elevada. La relación entre el estado de la capa de alúmina y la integridad del componente, permitirá el análisis in situ de los componentes de turbina o de motores (figura 4) asegurando la integridad del componente, alargando la vida media del material y disminuyendo el coste de mantenimiento.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La comprensión del comportamiento de un material expuesto en ambientes oxidantes a elevada temperatura, requiere del entendimiento de los procesos de oxidación del metal y de la posterior formación de la capa de óxido (1-10). La posibilidad de que se forme una capa de óxido de microestructura compleja y composición heterogénea, según las condiciones de oxidación y composición del sustrato metálico, implica el estudio de los procesos termodinámicos y cinéticos entre el metal y la capa de óxido (133-134). La reacción de oxidación entre un elemento metálico y el oxígeno, y la posterior formación de una capa de óxido, debe de ser termodinámicamente posible. Adicionalmente, la cinética de la reacción de oxidación indicará la rapidez y el alcance de la reacción entre el metal y la capa de óxido, indicando la posibilidad de aplicar el material en condiciones de servicio.

2.1 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN EN METALES A ELEVADA TEMPERATURA

La definición del proceso de oxidación en un ambiente corrosivo a elevada temperatura puede ser descrita como el ataque químico a un material por medio de una reacción de oxidación dando lugar a una disminución de las propiedades del metal (1-3). Los medios oxidantes más comunes en condiciones de elevada temperatura son el oxígeno (O_2), el carbono (CO , CO_2), el azufre (SH_2 , SO_2), el cloro (Cl_2 , HCl), el nitrógeno (N_2 , NH_3) y varios tipos de impurezas sólidas.

Partiendo del caso ideal de una superficie metálica de níquel puro en contacto con oxígeno a una temperatura de oxidación determinada, una reacción de oxidación se define como (3, 11):



Inicialmente, la superficie metálica absorbe el oxígeno según la reacción química descrita anteriormente y, si resulta termodinámicamente favorable, se

producirá el proceso de nucleación y el posterior crecimiento de una capa de óxido de níquel alrededor de la superficie del metal. La cinética de la reacción de oxidación determinará la estabilidad de la capa de óxido. En las condiciones ideales de equilibrio, la ley de acción de masas aplicada sobre la reacción anterior se define por la expresión,

$$K = \frac{a_{NiO}^2}{a_{Ni}^2 \cdot a_{O_2}} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde “ K ” es la constante de equilibrio dependiente de la temperatura y “ a_i ” es la actividad termodinámica de la especie “ i ”. En la mayoría de los casos, se asume que los cuerpos sólidos (metal y óxido) están en un estado ideal, definiendo su constante de actividad como 1. Los gases también se aproximan a un estado ideal, cuando las condiciones cumplen relativamente cierta temperatura y moderadas presiones parciales, aproximándose la actividad del oxígeno a la presión parcial de oxígeno (P_{O_2}):

$$K = \frac{1}{P_{O_2}} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde “ P_{O_2} ”, se presenta como la presión de disociación del óxido en la reacción de equilibrio Ni/NiO mostrada en la ecuación 1. La fuerza impulsora para la reacción de formación del óxido a partir del elemento en estado fundamental es la Energía Libre de Gibbs (ΔG). Bajo condiciones constantes de temperatura y presión, la Energía Libre de Gibbs indica la dirección favorable de equilibrio de la reacción de formación del óxido, siendo factible cuando surge espontáneamente, es decir, muestra un valor negativo a una temperatura determinada:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec. 4}$$

Donde “ ΔH ” y “ ΔS ”, representan, respectivamente, la variación de la entalpía y entropía estándar de un sistema, y “ T ” es la temperatura de oxidación. Sin embargo, para una determinada reacción química, donde “ ΔG° ” es el cambio de la energía libre estándar y “ R ” es la constante de los gases, la ecuación 4 se puede expresar como:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K \quad \text{Ec. 5}$$

Si situamos la ecuación 2 en función de la actividad de cada especie y si “ a_{Ni} ” es el coeficiente de actividad del metal y “ a_{NiO} ” es el coeficiente de actividad del óxido, la ecuación 5 se completa de la siguiente forma,

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{NiO}^2}{a_{Ni}^2 \cdot a_{O_2}} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

Y teniendo en cuenta la condición ideal de equilibrio ($\Delta G^{\circ} = 0$), la presión parcial de disociación del oxígeno gobierna el sentido de la reacción de formación del óxido.

$$P_{O_2}^{eq} = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni}} e^{\left(\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right)} \quad \text{Ec. 7}$$

En función de la temperatura, la capa de óxido de níquel se formará si la presión parcial de oxígeno es superior a la presión de disociación del óxido en equilibrio con el metal. La conocida representación de $\Delta G/T$ en el Diagrama de Ellingham (3) indica termodinámicamente, si la formación de un óxido está favorecida o no en unas condiciones determinadas de temperatura y presión parcial de oxígeno.

De una forma más sencilla, en la figura 5 se muestra la estabilidad de los valores principales de formación de las capas de óxidos de composición homogénea en función de la presión parcial de oxígeno y de la temperatura (500°-1500°C). La capa de óxido de mayor estabilidad a elevada temperatura es la capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) y de silicio (SiO_2), mientras que la capa de óxido de níquel es la de menor estabilidad. La pendiente de las diferentes líneas de estabilidad de los óxidos indica la dependencia de la formación con la temperatura, favoreciendo la estabilidad de los óxidos a menor temperatura debido a la tendencia del metal a ser oxidado, decreciendo con el aumento de temperatura. Además, se destaca que cuanto menor es la presión de disociación del óxido formado éste resulta de mayor estabilidad, como se indica en el Diagrama de Ellingham, por medio de valores de $\Delta G < 0$ (11). Por medio de estos

diagramas se determina qué óxidos estarán favorecidos para formarse bajo unas condiciones de presión y temperatura dadas. En los siguientes capítulos se indicará la posibilidad de que la composición de una capa de óxido formada a elevada temperatura podrá variar con el tiempo, si se produce un gradiente de temperatura y presión parcial de oxígeno suficiente.

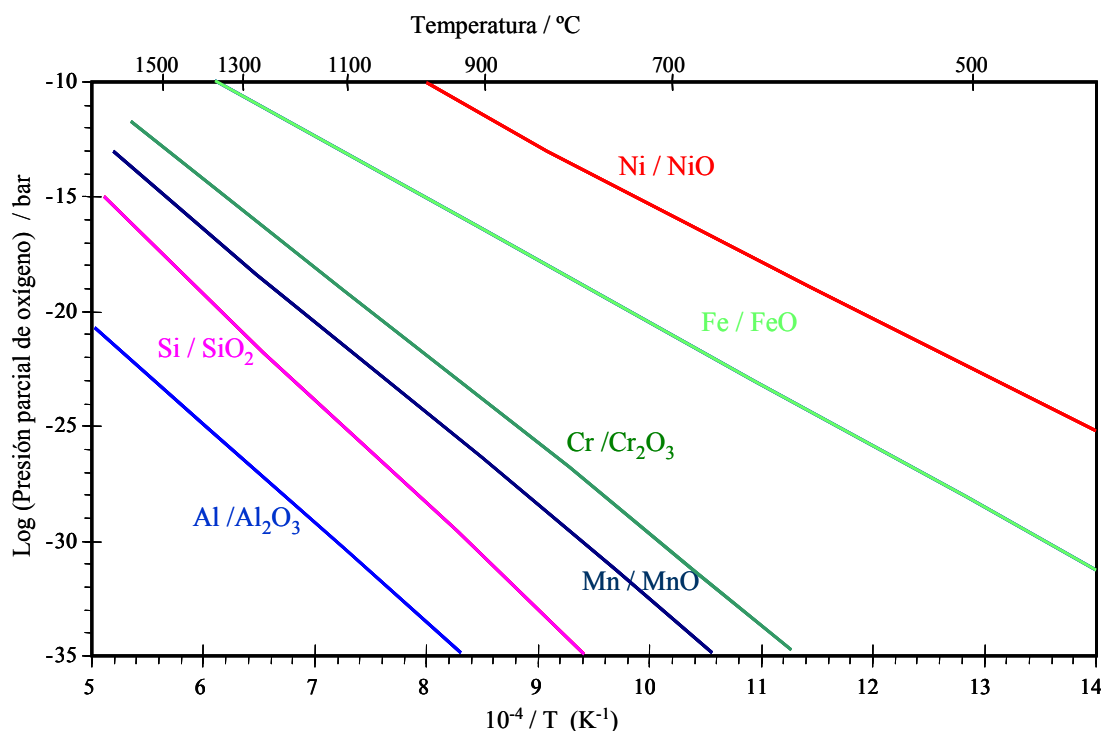


Figura 5. Valores de la presión de disociación (en valores logarítmicos) de varios óxidos en función de la temperatura: la tendencia en la formación disminuye con la temperatura (75).

Al igual que en el caso del oxígeno, otros medios corrosivos como $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ y CO_2/CO , están incluidos en los Diagramas de Ellingham, indicando los valores de las presiones de disociación de los óxidos para estos medios oxidantes. La utilización de estas atmósferas oxidantes permite la obtención de presiones parciales de oxígeno muy bajas, por medio de mezclas con una relación determinada entre el O_2 y vapor de agua, y descrita como la ecuación 3,

$$P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}} = \frac{K(P_{\text{H}_2\text{O}})}{K(P_{\text{H}_2})} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde “K” muestra la dependencia con la temperatura y la relación del equilibrio $P_{\text{O}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$, siendo normalmente el valor de la relación de equilibrio de

1/10. Si el valor de la relación de equilibrio es $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} = 10$, la presión parcial de oxígeno se puede incrementar hasta un valor 100 veces mayor (121).

La reacción de equilibrio entre el metal y el oxígeno y los diagramas de equilibrio de formación de óxidos determinan una posible interpretación del mecanismo de oxidación en un metal, indicando cuál es la composición y proporción de la capa de óxido más favorecida con el tiempo de oxidación. Para determinar la capa de óxido formada sobre un metal, se deberá conocer el mecanismo de la reacción de formación y crecimiento de la capa de óxido. Además, se debe tener en cuenta el gradiente de actividad del oxígeno en las intercaras metal-capa de óxido y capa de óxido-gas, a través de los límites de grano y de los granos de óxido.

2.2 PROCESOS DE TRASPORTE: CINÉTICA DE CRECIMIENTO

Al exponer un metal a un ambiente oxidante a elevada temperatura, se produce la reacción del medio oxidante con el metal, formándose una capa de óxido y aumentando la masa del metal con el tiempo de oxidación. El cálculo del consumo de metal producido durante la oxidación de una muestra (3), es una forma de obtener la ganancia de masa, aunque resulta más determinante la obtención de los valores de la reacción de oxidación del metal, por medio de la variación del espesor de la capa de óxido (en cm) o por medio del cambio en el peso del metal (en mg/cm²):

$$x = \frac{V_{\text{oxido}}}{y \cdot M_o} \cdot \Delta W \quad \text{Ec. 9}$$

Donde “ V_{oxido} ” es el volumen molar del óxido (generalmente expresado en cm³/mol), “ y ” representa la cantidad estequiométrica de oxígeno en el óxido y “ M_o ” es el peso atómico del oxígeno.

Una vez que la capa de óxido se ha formado sobre toda la superficie del metal, la reacción de oxidación continúa a través de dos intercaras características, la intercara metal-capa de óxido y capa de óxido-gas (figura 8). El mecanismo de

transporte a través de cada intercara de la capa de óxido predominante en cada momento, controlará la cinética de la reacción de oxidación.

El rango de oxidación en los metales obedece a tres posibles leyes cinéticas: lineal, logarítmica y parabólica (11). Las capas de óxido protectoras generadas en condiciones de oxidación a elevada temperatura suelen seguir un comportamiento parabólico. Es decir, la difusión de las especies a través de la capa de óxido controla el rango de la reacción de oxidación y la fuerza conductora de la reacción es la diferencia en el gradiente del potencial químico. Si suponemos una cinética de oxidación de comportamiento parabólico, la velocidad de la reacción de oxidación decrece al aumentar la distancia de difusión de las especies, es decir, el espesor de la capa de óxido “ x ” aumenta con el tiempo “ t ”,

$$x^2 = k_p \cdot t \quad \text{Ec. 10}$$

Donde “ K_p ” es la constante proporcional de la reacción de oxidación según un comportamiento parabólico. El proceso de oxidación de un metal que obedezca la ley de oxidación parabólica, indica un crecimiento de la capa de óxido por medio de la difusión de un reactivo (15, 20-21). De esta forma, la variación del valor del cuadrado de la variación de la masa es aproximadamente el espesor de la capa de óxido:

$$\Delta M^2 = K_p \cdot t \text{ (mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{)} \quad \text{Ec. 11}$$

La concordancia del valor de la constante de oxidación parabólica obtenida de los datos experimentales de la conductividad, de la difusión y de la ganancia de masa, permiten el estudio de los fenómenos de transporte a través de la capa de óxido. La dependencia del aumento de masa de la capa de óxido con el tiempo indica que la cinética de la reacción de oxidación es proporcional al espesor de la capa de óxido.

El proceso de difusión de los elementos a través de la capa de óxido controla el rango de oxidación, el cual, depende exponencialmente con la temperatura siguiendo la ecuación de equilibrio de Arrhenius (2-3):

$$K_P = K_o \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Ec. 12}$$

La composición del óxido está en función de la constante de oxidación parabólica, de la presión parcial del gas y de la energía de activación necesaria para el crecimiento de la capa de óxido, “Q”. El valor calculado de K_p resulta aproximado debido a las desviaciones reales en los parámetros de la cinética de oxidación. La variación en la composición química o los cambios de fase metaestables a estable de un óxido, influyen en la cinética de oxidación según las condiciones de oxidación a elevada temperatura. Esto provoca la aparición de rangos de los valores de K_p , representados en la siguiente figura (129).

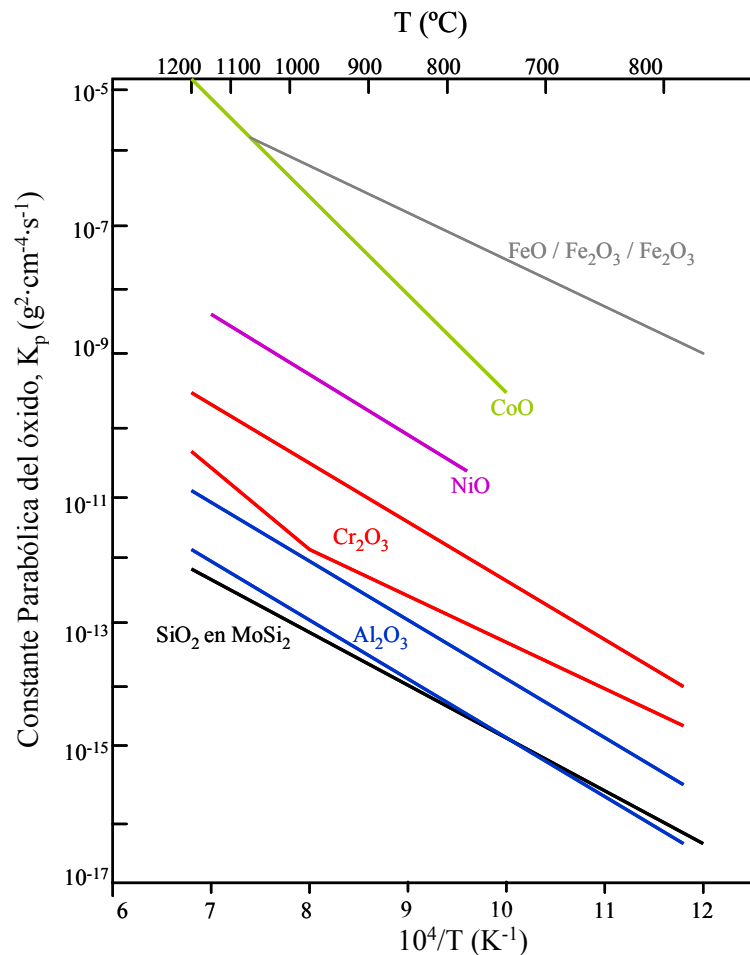


Figura 6. Representación de la constante de oxidación parabólica frente al tiempo de varios óxidos comúnmente formados en aleaciones oxidadas a elevada temperatura. El rango de estabilidad de K_p para un óxido determinado dependerá de las condiciones de oxidación (129).

Durante el crecimiento de la capa de óxido, la difusión de iones a través de la capa de un óxido estequiométrico está gobernada por la electroneutralidad de la reacción de oxidación, favorecida por la presencia de los defectos del tipo Schottky y/o Frenkel (figura 7). Los defectos tipo Schottky definen la combinación de vacantes catiónicas y aniónicas en una relación determinada y necesaria para mantener el balance de cargas electrónicas. Sin embargo, los defectos Frenkel resultan de una combinación de vacantes e intersticios catiónicos, donde los cationes metálicos son generalmente mucho más pequeños que los aniones oxígeno. Generalmente, las capas de óxido formadas a elevada temperatura no se desarrollan por medio de la difusión a través de estos defectos, ya que existe una conductividad limitada debido a la difusión de cationes intersticiales, sustitucionales, o por aniones sustitucionales (2-3).

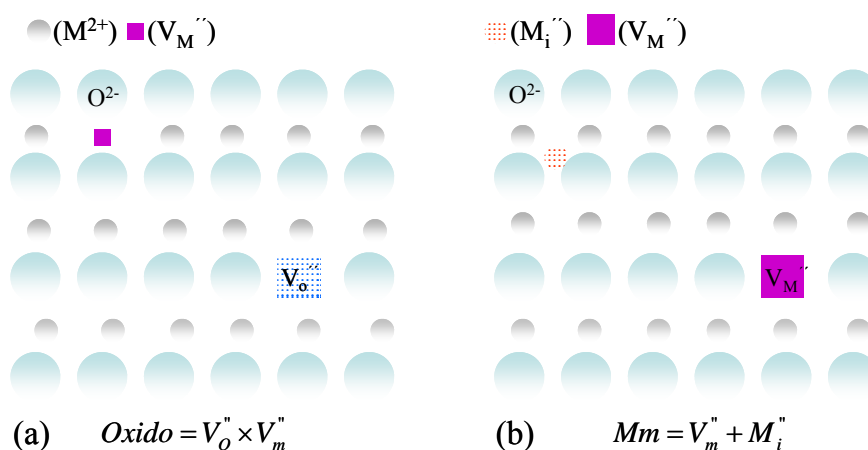
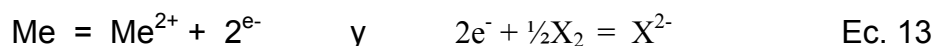


Figura 7. Defectos estequiométricos en cristales iónicos. a) Defectos Schottky (vacante iónica); y b) Defectos Frenkel (vacante catiónica), donde “V” simboliza la posición de la vacante y “M”, la posición intersticial del metal.

Los compuestos iónicos no-estequiométricos determinan que la razón entre el metal y el oxígeno no es exactamente la indicada por la fórmula química. Este tipo de compuestos iónicos no son eléctricamente neutros, lo cual indica un desorden electrónico e iónico ajustado para obtener una neutralidad eléctrica. Se clasifican como semiconductores eléctricos de dos tipos, tipo-n ($M^{1+\delta}O$, exceso de electrones) y tipo-p ($M^{1-\delta}O$, defecto de electrones) (134). En general, la difusión vía cationes en los cristales iónicos se produce por medio de los electrones y se debe al exceso de un catión o al defecto de un anión (Ej. ZnO , Fe_2O_3 , $NiFe_2O_4$,

TiO₂, Al₂O₃, y SiO₂) y el transporte por medio de vacantes en óxidos con déficit de cationes o con exceso de aniones (Ej. NiO, CoO, FeO, FeCr₂O₄, CoCr₂O₄, y NiAl₂O₄).

- En conductor eléctrico tipo-n la P_{O_2} dependerá de la cantidad de defectos introducidos en la red, es decir si



$$K = a_{Zn_{int}^{2+}} \cdot a_{(e^-)^2} \cdot P_{O_2}^{1/2} \quad \text{Ec. 15}$$

La constante de equilibrio es directamente proporcional a la presión parcial de oxígeno, donde “ Zn_{int}^{2+} ” representa un sitio intersticial con carga doble y “ e^- ” la carga negativa del ión oxígeno según la reacción de equilibrio anterior. Suponiendo que los defectos se encuentran altamente diluidos en la red, se puede asumir que la reacción obedece la ley de Henry, pudiéndose escribir en términos de concentración de defectos iónicos ($a_{Zn_{int}^{2+}} = C_{Zn_{int}^{2+}}$),

$$C_{(Zn_{int}^{2+})} = C_{e^-} \cdot P_{O_2}^{-1/4} \quad \text{Ec. 16}$$

La ecuación 16 aplicada en los óxidos tipo-n, indica que la concentración de defectos del tipo vacante es proporcional a los electrones y al valor de la presión parcial de oxígeno. El valor exponencial de la P_{O_2} ($P_{O_2}^{-1/4}$) dependerá de la carga de los defectos iónicos y de la relación estequiométrica del óxido. La fuerza impulsora del proceso de difusión es el número de vacantes presente, indicando el valor de la conductividad eléctrica a través de la capa de óxido (18).

- En el caso de un conductor eléctrico tipo-p, la concentración de defectos iónicos está relacionada igualmente con la presión parcial de oxígeno pero con un valor exponencial positivo de “n”. La ausencia de los defectos en la red cristalina de la capa de óxido, indica que el transporte de oxígeno a través de la capa de óxido no estará favorecida (2-4, 134). El transporte de los electrones, los aniones y los cationes se producirá a través de los límites de grano, de los granos y de los

defectos estructurales. Esto explica la baja velocidad de crecimiento de las capas de alúmina, en la cual se observa una concentración de defectos y porosidad mínima, formándose como una densa capa de óxido de crecimiento lento por medio de la difusión a través de los límites de grano.

En la figura 8a se resume el transporte de los electrones y la difusión de especies en equilibrio a través de una capa de óxido, fenómenos responsables del control de la reacción de oxidación y propuesto por primera vez en la teoría de Carl Wagner (16, 17). La migración de especies iónicas desde el exterior hacia el interior de la capa de óxido establecerá un campo eléctrico a través de la capa de óxido, generando un transporte de electrones desde el metal hacia la intercara de la capa de óxido-gas. El flujo difusional de las diferentes especies es la fuerza conductora neta y está determinada por los gradientes del potencial químico de los cationes, los iones, y del campo eléctrico.

La expresión determinada por Wagner para el valor de una constante parabólica se basa en la conductividad electrónica e iónica de las especies a través de la capa de óxido (135-136). Se debe tener en cuenta que la capa de óxido puede desarrollarse por medio de un proceso de difusión aniónica hacia el interior o hacia el exterior de la capa de óxido o por medio de una mezcla de ambos procesos. El espesor de la capa de óxido formada en el metal, en términos de los coeficientes de auto-difusión de las especies y obedeciendo el comportamiento de la primera ley de Fick (19),

$$J_{(i)} = \frac{-D_i}{RT} \left[\frac{\delta\mu_i}{\delta x} \right] \quad \text{Ec. 17}$$

Donde “ J_i ” es el flujo iónico, “ D_i ” es el coeficiente de difusión iónica y “ μ_i ” es el gradiente del potencial químico a través de la capa de óxido, “ x ”. Asumiendo la condición de equilibrio termodinámico, el valor del potencial químico en las intercaras es constante, expresando el potencial químico a través de la capa de óxido en función de la actividad catiónica “ a_i ”, o “ P_{O_2} ” para el oxígeno.

$$\mu_i = RT \ln (a_i) \quad \text{Ec. 18}$$

En la figura 8a se representa el perfil de la concentración de níquel en una capa de óxido en función del tiempo de oxidación, mostrando la relación entre la disminución en el número de vacantes y la diferencia de presión parcial de oxígeno en la parte interna y externa de la capa de óxido. Según se deduce de la ecuación 16, el valor de K_p está en función de la relación de difusión de las especies y de la P_{O_2} , es decir, un incremento de la presión parcial de oxígeno aumenta la concentración de vacantes y el espesor de la capa de óxido. En la figura 8a, la presión parcial de oxígeno en la intercara metal-capa de óxido es menor que en la intercara capa de óxido-gas, dando lugar a una mayor concentración de defectos en la parte externa de la capa de óxido.

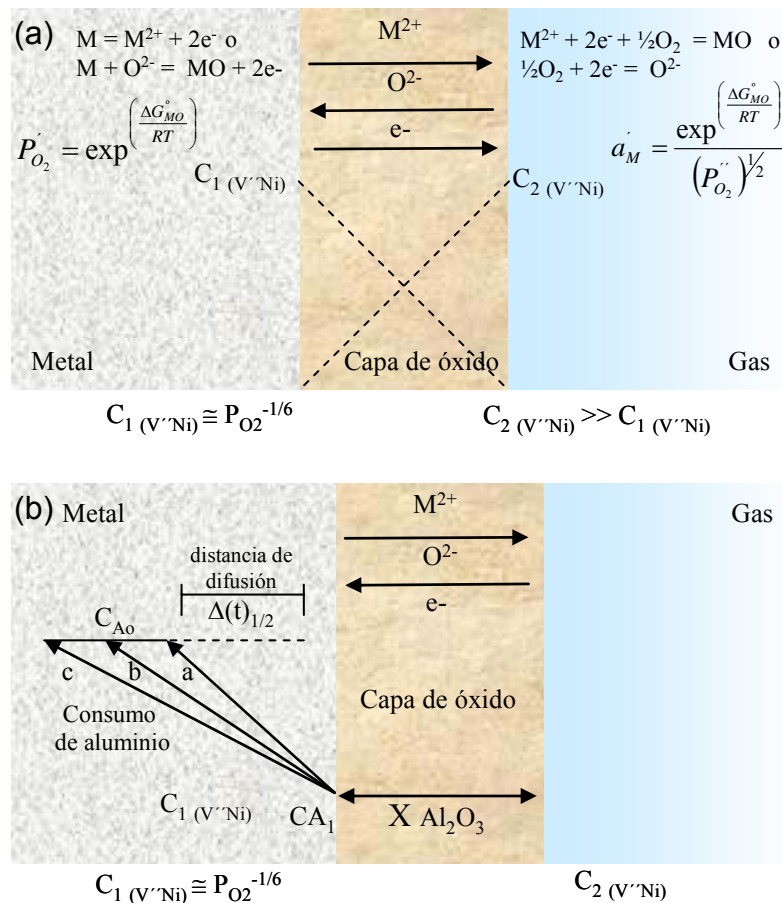


Figura 8. a) Representación del transporte de cationes, iones y electrones a través de la capa de óxido. La relación de la concentración de defectos y la P_{O_2} a través del espesor de una capa de óxido formada determina la evolución de la capa de óxido. **b)** Representación de la variación de la concentración de aluminio en el metal para seguir formando una capa de óxido. La capa de óxido mostrará el carácter protector esperado mientras las reservas de aluminio en la aleación sea suficiente, o si la velocidad en el consumo de aluminio disminuye.

En las aleaciones formadoras de capas de alúmina, es decisivo conocer la cantidad de aluminio necesaria " C_{A1} " (figura 8b), para continuar formando una capa protectora continua, densa, con porosidad reducida y sin la formación de óxidos no protectores, expresado como

$$A_{C1} = (C^o - C_i) * A(t)^{1/2} \quad \text{Ec. 19}$$

Durante este capítulo, se ha señalado la relación entre el consumo del metal y el espesor de la capa de óxido, la relación entre la concentración de vacantes de la capa de óxido y el valor de la constante de oxidación. Es decir, cuanto menor es el valor de K_p , menor es la concentración de defectos y más protectora resulta la capa de óxido. Sin embargo, la capa de óxido formada puede resultar más compleja que la situación asumida. En un acero al carbono a 560°C y bajo presión atmosférica, se forma una capa de óxido de hierro con mezcla de capas de FeO , Fe_3O_4 y Fe_2O_3 (138), disminuyendo la cantidad de defectos desde el exterior de la capa de óxido (formada por FeO) hacia la intercara metal-capas de óxido (formada por Fe_3O_4). En el caso de la formación de capas de alúmina en un rango de temperatura comprendido entre 700-1000°C, se determina la formación y transformación de fases metaestables de la alúmina modificando el mecanismo de transporte según aumente el espesor de la capa de óxido.

2.3 OXIDACIÓN DE ALEACIONES

2.3.1 TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DEL PROCESO DE OXIDACIÓN DE ALEACIONES

En las aleaciones donde varios cationes pueden difundir y reaccionar con el oxígeno a través de la capa de óxido de carácter protector, los valores de la ganancia de masa frente al tiempo son óptimos hasta el momento en que la cantidad necesaria del elemento formador de la capa de óxido disminuye a un valor crítico para poder seguir formando la capa estable. En este momento, el desarrollo y formación continua de la capa de óxido está limitada, dando lugar a una situación donde el valor de P_{O_2} es suficiente para formar otros óxidos de

carácter no protector, efecto conocido como corrosión catastrófica de la aleación “*breakaway corrosion*”. La teoría de los procesos de oxidación en metales puros no contempla la distinta afinidad del oxígeno con cada elemento químico y la posible formación de capas de óxido mixtas, la presencia de distintas fases de un óxido, la diferente movilidad de los iones en las diferentes capas formadas y la posibilidad de disolución de oxígeno en el sustrato metálico resultante de un proceso de oxidación interna. La influencia de los distintos elementos presentes en la aleación producirá efectos críticos en la cinética de reacción y en la estabilidad de la capa de óxido protectora.

En una solución sólida de átomos, la solución media atómica se considera como un número pequeño de átomos de soluto rodeando los átomos de solventes. Cuando una aleación binaria “A” y “B”, donde B es el metal menos noble, se expone a un ambiente oxidante, se produce la oxidación selectiva de uno de los elementos. Contando únicamente con la estabilidad térmica, se requiere un determinado valor de energía libre de Gibbs para formar el óxido más estable, y la proporción de los elementos “A” y “B” en la aleación condicionará la aparición predominante de un óxido del tipo “AO” o “AB”:



$$\left[\frac{a_A}{a_B} \right]_{\text{Crit}} = K = \exp\left(\frac{-AG}{RT}\right) \quad \text{Ec. 21}$$

La actividad química de cada elemento indicará cuál tiene un coeficiente de difusión mayor, indicado por medio de la relación a_A/a_B (ecuación 21), determinando el sentido de la reacción de oxidación de la ecuación 20. La teoría de Wagner para este equilibrio químico, asumiendo que la concentración de metal “B” en la intercara metal-capas de óxido “ N_B^i ” es cero, se muestra como

$$N_B^c = \frac{V_A}{vM_o} \left[\frac{\pi k_p}{2D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 22}$$

Donde la concentración de metal " N_B^C " necesaria para formar una capa de óxido continua, compacta y libre de porosidad se puede calcular conociendo el valor del volumen molar de la aleación, " V_A ", la relación de los iones de oxígeno y los cationes, " ν ", el peso atómico del oxígeno, " M_o ", la constante de oxidación parabólica, " Kp ", y el coeficiente de interdifusión, " D ". Para la formación de una capa de óxido "BO" homogénea, la concentración de metal "B" en la aleación debe ser mayor que la concentración crítica " N_B^C ", una vez formada la capa de óxido exclusiva "BO" representada en la figura 9a (121).

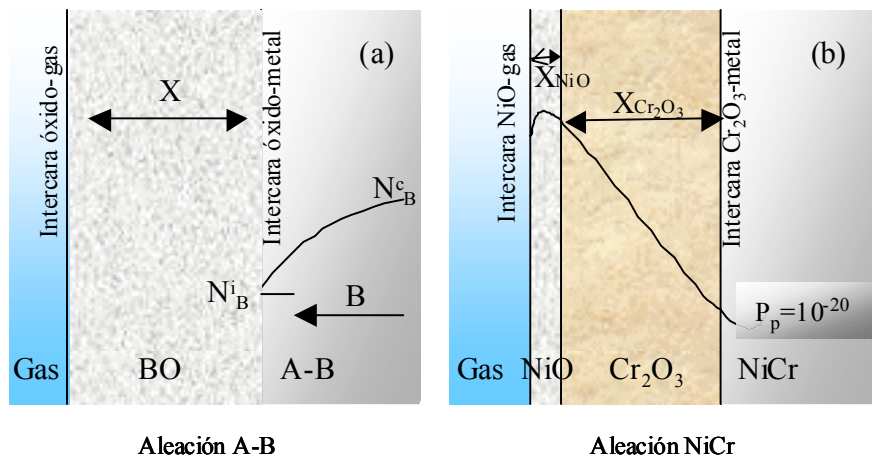


Figura 9. a) La disminución de la concentración del elemento "B" en una aleación binaria "AB" reduce la cantidad necesaria de metal para seguir formando el óxido; **b)** Dependencia de la concentración en la composición de la capa de óxido en una aleación binaria NiCr.

En una aleación con un rango de composición de Ni-(15-20)%Cr (figura 9b) a una temperatura de 1000°C se desarrollará tanto una capa de óxido homogénea como un proceso de oxidación interna. Según se indica en la figura 9b, cuando la capa de NiO homogénea alcanza cierto espesor, la P_{O_2} en la intercara metal-capade óxido decrece hasta un valor de 10^{-20} , suficiente para permitir la formación interna del óxido de cromo proveniente de la disociación del oxígeno interno. Este efecto se debe a la alta solubilidad del oxígeno en el metal permitiendo inicialmente el fenómeno de oxidación interna. En este punto, si el valor de cromo crítico en la aleación " N_{Cr} " es insuficiente, se formará un alto espesor de oxidación interna, mientras que, si los contenidos de cromo se encuentran en un rango determinado, se producirá una capa de cromo delgado con un carácter protector.

El término oxidación interna se emplea en un sentido genérico para representar un proceso en el cual la difusión de elementos oxidantes reacciona con los elementos metálicos menos nobles de la aleación, formando partículas “discretas” (figura 10a) (144). La oxidación interna no es deseable ya que se modifican negativamente las propiedades mecánicas por la intercara metal-óxido, es decir, surgen tensiones internas y el debilitamiento de los límites de grano. Por ejemplo, en las aleaciones formadoras de alúmina, la formación de oxidación interna de Al_2O_3 en los límites de grano del sustrato metálico provoca la aparición de grietas y su desarrollo inicial, en el caso de que existan tensiones a tracción en la parte externa del metal base (145).

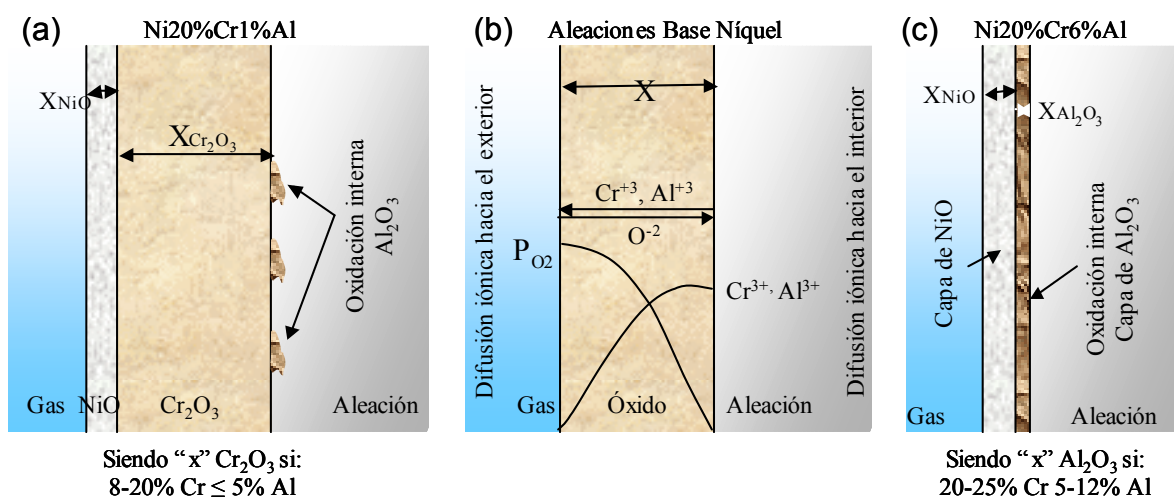


Figura 10. Representación del “efecto *gettering*” en la oxidación a elevada temperatura de aleaciones NiCrAl en función de la relación de composición Cr/Al, el cual determina el comportamiento frente al proceso de oxidación y la influencia en el perfil de composición de la capa de óxido.

En un caso típico de las aleaciones NiCrAl resistentes a la oxidación en altas temperaturas (55), la variación del porcentaje de Cr y Al en peso en la aleación modificará la composición de la capa de óxido, conociendo este efecto como efecto sinérgico “*gettering*” (3, 4). En la figura 10 se representa el efecto de la concentración crítica de elementos de una aleación en la formación de la capa de óxido (figura 10a y b), además de mostrar esquemáticamente la difusión de especies a través de la capa de óxido (figura 10b). La capa de óxido formada en la aleación NiCrAl depende de la proporción entre el cromo y el aluminio en la

aleación. Una composición del 5-12% en peso de aluminio formará una capa de óxido de NiO y una oxidación interna de composición mixta $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NiAl}_2\text{O}_4$ (figura 10c). En cambio, una composición entre el $\leq 5\% \text{Al}$ en peso formará una capa externa de óxido de níquel y una capa interna de óxido de cromo de notable espesor (figura 10a). En la figura 10a se muestra el comportamiento frente a la oxidación de una aleación con un contenido de cromo máximo alrededor del 20% en peso. Según las condiciones de oxidación, se formará una capa fina de óxido de níquel y pequeños granos de óxido de cromo a modo de oxidación interna, convirtiéndose en una capa continua de óxido de cromo y espinelas tipo $(\text{Cr}, \text{Ni})\text{O}$, cuando se somete a largos periodos de oxidación. La cantidad de aluminio introducido en esta aleación modifica sustancialmente la composición de la capa de óxido formada.

La oxidación de aleaciones modelo NiCrAl se dirige hacia la obtención de la capa de alúmina, debiendo controlar el porcentaje de aluminio presente en las aleaciones para mantener las propiedades mecánicas deseables, adicionando cantidades de cromo óptimas para obtener la oxidación selectiva del aluminio. Ajustando la proporción de cromo alrededor de un 10% en peso, se consigue una única capa de óxido de aluminio con un 5% en peso de aluminio, mejorando sustancialmente la resistencia frente a la corrosión y las propiedades mecánicas. La adición de elementos minoritarios en la aleación puede estabilizar la formación de una capa de alúmina continua y densa sobre la aleación, lo que es beneficioso para la durabilidad del material en condiciones de servicio. La capa de alúmina se caracteriza por un crecimiento lento y adherencia con el metal elevada, debido a una concentración de defectos baja y disminuyendo la ganancia de masa. Por tanto, para obtener aceptables propiedades frente a la oxidación se puede reducir la proporción de aluminio y con adiciones minoritarias de elementos estabilizadores de la capa de alúmina. La reducción de la proporción de alúmina consigue aumentar los requerimientos mecánicos necesarios en servicio.

La determinación de los coeficientes de difusión química de los metales establecerá el perfil de la reserva del elemento en forma y profundidad necesaria para seguir aportando cationes a la capa de óxido, indicando la vida media de la aleación en servicio. La cantidad de elementos necesaria para la formación de la capa protectora de alúmina en una aleación tipo FeCrAl , se sitúa en un valor

menor del 7% de aluminio en peso, de cromo en un valor alrededor del 20% en peso.

2.3.2 FORMACIÓN, CRECIMIENTO Y DESARROLLO DE LAS CAPAS DE ÓXIDO

Cuando una aleación se expone en un medio oxidante en condiciones de elevada temperatura, se establece la reacción de oxidación y la consecuente formación y desarrollo de una capa de óxido (2-3, 141). En el instante inicial de la reacción entre el gas y el metal, se pueden formar los diferentes óxidos estables termodinámicamente. Sin embargo, según progresan las posibles reacciones de oxidación químicas, el gradiente de actividad oxidante determinará la disociación y la transformación de los óxidos menos estables. La reacción de oxidación y formación de una capa de óxido se puede desarrollar en tres etapas básicas indicadas en la figura 11:

1) En el estado inicial de oxidación se genera la posibilidad de la reacción de los átomos metálicos con el medio oxidante y la nucleación inicial del óxido en la superficie del metal. En la figura 11 (a, b y c) se muestran las diferentes etapas del proceso inicial de oxidación, es decir, la absorción de oxígeno sobre la superficie del metal, la nucleación de óxidos aisladamente y la formación de una capa de óxido. El oxígeno molecular se disocia en átomos de oxígeno y reacciona con los iones metálicos localizados en las posiciones de nucleación preferencial (142). En la superficie del metal saturada de oxígeno, éste continúa disolviéndose en los distintos óxidos por medio de un crecimiento lateral, hasta formar una capa de óxido continua y delgada (figura 11c). Los óxidos nucleados de crecimiento rápido junto a los óxidos de menor actividad química, pero más estables termodinámicamente, formarán la capa de óxido. La disminución de la actividad del oxígeno en la intercara metal-óxido favorecerá la oxidación selectiva, formando una capa continua protectora (3, 143).

2) Una vez que se produce la formación de una capa de óxido continua sobre el metal, el desarrollo se produce a través del espesor de la capa de óxido, figura 11c. Esta situación provoca que la reacción de oxidación ocurra solamente por medio de la difusión de los reactivos en estado sólido, resultando el transporte

de electrones a través de la capa de óxido la fuerza motriz del proceso de oxidación (157).

3) Invariably, the physical and chemical reactions that involve the development of the oxide layer on a metal under high temperature conditions, cause the formation of porosity, cavities, surface defects and cracks, as indicated in figure 11d (155). The accumulation of defects in the oxide layer will cause a greater increase in the kinetics of growth and the possibility of developing internal oxidation processes. The loss of the protective character will increase with the oxidation time, decreasing the integrity of the oxide layer until reaching catastrophic oxidation (figure 11e).

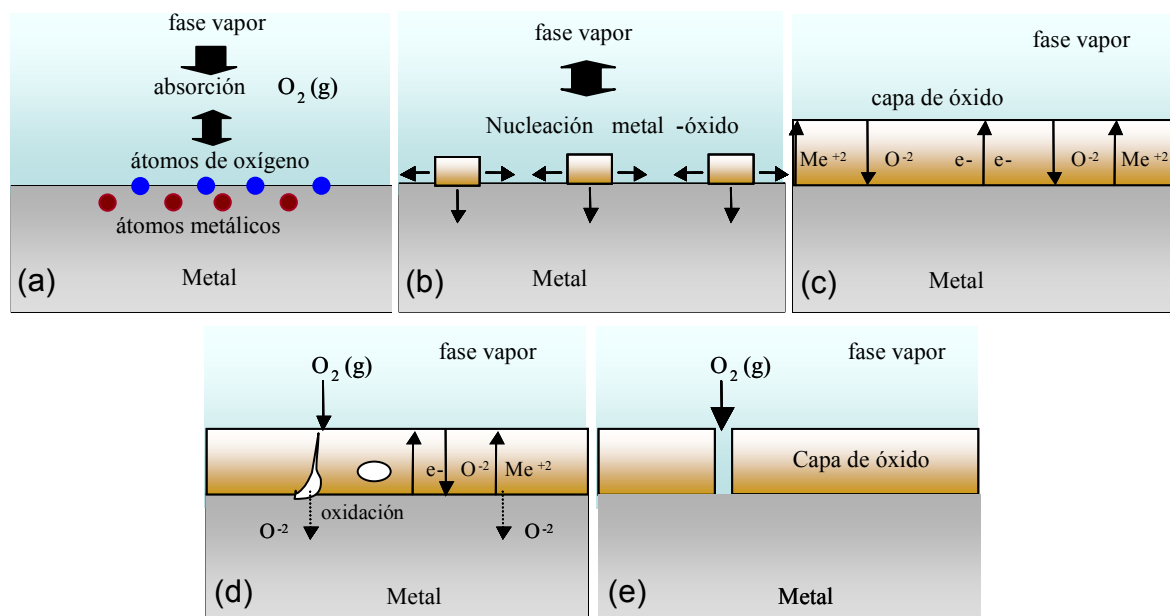


Figura 11. Representación de la reacción de nucleación y formación de una capa de óxido: **11a** la absorción de oxígeno atómico en el metal; **11b** la reacción del oxígeno con los átomos metálicos; **11c** la formación y desarrollo de una capa de óxido; **11d** el desarrollo de microgrietas, porosidad y cavidades; **11e** la aparición de grietas macroscópicas y posible oxidación catastrófica.

La formación de la capa de óxido sobre el metal produce dos intercambios marcadamente diferentes: intercambio metal-capas de óxido y capas de óxido-gas. La limitación del crecimiento de la capa de óxido dependerá de la interdifusión de los componentes de la aleación a través de ambas intercambios (131 y 134). El comportamiento de la capa de óxido en estas dos intercambios se explica

simplificadamente en la oxidación de aleaciones binarias Ni-Pt, donde el único óxido estable formado es el NiO (17). La difusión continua de níquel desde el sustrato hacia el exterior de la capa de óxido, resulta limitada por dos factores (3):

- Si la difusión de níquel en la aleación es más rápida que la velocidad a la que el níquel es consumido debido al crecimiento de la capa de óxido, la disminución en la intercara metal-capa de óxido es residual. La formación de la capa de óxido dependerá de la difusión a través de la capa de óxido.
- Si la velocidad de difusión de níquel en la aleación es realmente menor que la difusión a través de la capa de óxido, la oxidación depende de la velocidad de difusión del níquel en la intercara metal- capa de óxido.

2.3.3 FACTORES RELEVANTES EN LA OXIDACIÓN DE ALEACIONES

La nucleación y el crecimiento lateral del óxido, y la posterior formación y el desarrollo de la capa de óxido, dependen principalmente de la composición y producción de la aleación, de la orientación de los granos metálicos, de los defectos y de la preparación superficial y de las condiciones de oxidación.

(i) El tratamiento superficial y el tamaño de grano superficial inicial de una aleación determinan el estado inicial de nucleación de los óxidos. Por ejemplo, en aleaciones base Fe-18%Cr, la cinética de la reacción de formación de óxido de hierro está favorecida inicialmente, hasta que se determine un flujo de cromo mínimo que aumente su concentración superficial y forme la capa de cromo (Primera Ley de Fick, 146). Los límites de grano son la vía de la difusión rápida de cromo hacia el exterior, suprimiendo la difusión de hierro en estas zonas, aunque continúa difundiendo minoritariamente a través de los granos y nucleándose localmente. La disminución del tamaño de grano superficial favorecerá la formación de los óxidos protectores (131).

Diferentes métodos para la disminución del tamaño de grano como la deformación en frío y en la deformación superficial por mecanizado tipo “*shot peening*” o “*sand blasting*”, se emplean habitualmente (146-148). Por otra parte, estudios teóricos (32, 150) y experimentales (151 y 152) han mostrado que las irregularidades geométricas en la superficie del metal base, adicionalmente,

generan unas tensiones que pueden facilitar la formación de defectos que inevitablemente afectarán a la integridad de la capa de óxido. La disminución de estos defectos superficiales producidos durante el proceso de fabricación, se consigue con un acabado superficial adecuado (desbastado y pulido), eliminando imperfecciones, contaminación superficial, oxidación y disminución de la concentración de elementos en la superficie del metal (153). Se establece que la formación de intercaras metal-capas de óxido no planar, favorece la adherencia de la capa de óxido al beneficiar inicialmente la reacción de oxidación (143).

(ii) La influencia de la estructura cristalina de la matriz afectará, en mayor o menor medida, a la capa de óxido protectora que se desarrolle sobre la superficie del metal. Generalmente, en las capas de alúmina formadas en aleaciones NiCrAlY, la matriz de composición heterogénea formada por los distintos granos metálicos desarrolla, igualmente, determinados granos de óxido orientado al azar. Invariablemente, entre granos de óxido adyacentes, se produce un estado de tensión localizado, desarrollando un gradiente de tensiones a través de la capa de óxido.

(iii) La adición de elementos minoritarios en una aleación MCrAlX provoca el aumento de las propiedades mecánicas y la resistencia frente a la oxidación, disminuyendo la cinética de crecimiento y, por tanto, la reducción del aluminio (y cromo) necesario para seguir desarrollando la capa de alúmina (154-156). La adición de cantidades estimadas del 0.01-0.3% en peso de elementos reactivos (Hf, Zr, etc.) y minoritarios (Y, Ti, La, Mo, etc.), modifican el mecanismo de transporte a través de la capa de óxido y aumentan la adherencia de la capa de óxido al metal (166). Adicionalmente, la difusión y afinidad de estos elementos con el azufre provoca la formación de sulfuros, previniendo la segregación de azufre en la intercara metal-capas de óxido y el debilitamiento en la intercara.

En la figura 12, se muestra el efecto de la eliminación de azufre (< 0.1% en peso) y la adición de ítrio (< 1% en peso) en una aleación modelo base níquel (Rene N5), comparando la adhesión de la capa de Al_2O_3 al sustrato y, por ende, la resistencia frente a la corrosión (159-160). Comparando ambas composiciones con la composición base NiAl, se observa una diferencia en la resistencia a la oxidación debido a una alta adhesión de la capa de óxido al metal. La adición de

elementos endurecedores del tipo Y_2O_3 en aleaciones base MCrAlX es la responsable del aumento de las propiedades de termofluencia y resistencia a la oxidación al producir un endurecimiento por solución sólida, difusión en la intercara metal-capa de óxido y en los límites de grano de la capa de óxido.

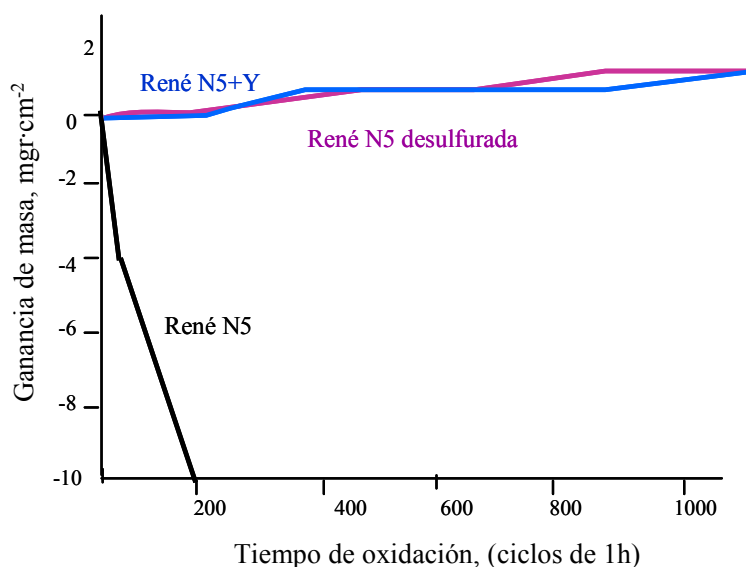


Figura 12. Ganancia de masa frente al tiempo de oxidación en distintas aleaciones NiAl (René N5). La adición de ítrio y la eliminación de azufre mejoran la resistencia a la oxidación debido al aumento de la adherencia entre la capa de óxido y el sustrato metálico.

La limitación en la adición de elementos minoritarios en las aleaciones debe de estar controlada por la alta actividad de estos elementos, dando lugar a la formación de óxidos no protectores y otros productos de oxidación. La adición de titanio en exceso (incluso en ppm) y la presencia de impurezas en las aleaciones MCrAlX muestra la formación de nitruros de titanio cuyo volumen significativo se relaciona con una porosidad elevada y la formación de grietas (29-30).

Si la proporción de titanio e ítrio está realmente ajustada, la adición de estos elementos es beneficiosa para la durabilidad de la aleación. Este efecto se debe a la formación de óxidos poco voluminosos con una distribución homogénea en los límites de grano de la capa de óxido, en las intercara metal-capa de óxido y en la capa de óxido-gas. Esta situación provoca la oxidación selectiva de elementos y la limitación de la difusión de oxígeno a través de los límites de grano de la capa de óxido (130). Otro punto de vista, es la adición de elementos metálicos con una afinidad química elevada por el carbono y el boro, como es el

caso de los elementos reactivos como el hafnio o el zirconio, formando carburos y boruros ($M_{23}C_6$, M_3B_2 , etc.) en los límites de grano de la aleación, aumentando la dureza del material pero aumentando también su fragilidad (129).

(iv) En un ambiente oxidante altamente corrosivo, ya sea en un ambiente marino o en un medio oxidante con trazas de residuos, la formación y el ataque químico se puede producir por un depósito de sales fundidas sobre el metal, denominado corrosión en caliente "*hot corrosion*". Los gases de combustión generados en las turbinas de aviación y de gas, en las cámaras de combustión, en los calentadores industriales y en las incineradoras de residuos, son los medios catalizadores de la reacción catastrófica. La corrosión en caliente implica la precipitación de una mezcla de sales (Ej. Na_2SO_4 , $NaCl$, etc.) sobre la superficie del metal a elevada temperatura. Cuando se alcanza la temperatura de fusión o la temperatura de la reacción eutéctica de la mezcla de sales, se produce la formación de un electrolito iónico estable, dando lugar al proceso electroquímico de cinética elevada. Aunque los detalles específicos del proceso de oxidación están todavía pendientes de una aclaración definitiva, se puede describir en dos etapas básicas de reacción:

- La etapa de iniciación o incubación, definida por la formación de un electrolito debido al intercambio de electrones entre los elementos metálicos y el depósito de sales o mezcla de sales.
- La etapa de propagación desarrolla un estado en el cual, los productos formados sobre la capa de óxido en el medio electrolítico comienzan a disociarse, disolviendo la capa de óxido y atacando al metal, y provocando la oxidación catastrófica.

Las condiciones de oxidación, la composición del medio corrosivo, la velocidad de deposición y la geometría de los precipitados determinarán la etapa de iniciación y la extensión de la etapa de propagación. La etapa de propagación dependerá de la durabilidad del carácter protector de la capa de óxido formada junto al depósito de la sal y por la cinética de crecimiento de las sales en el metal. Cuando el estado de propagación se ha establecido, la corrosión catastrófica se puede desarrollar a través dos formas según se muestra en la figura 13:

Corrosión en caliente Tipo I, ocurre en un rango de temperatura comprendido entre 850°-950°C (por encima del punto de fusión de las sales) y una concentración de impurezas relativamente baja, situación clásica de los componentes de las turbinas de aviación donde se utilizan combustibles de alta pureza. La nucleación localizada de los productos de corrosión, ya sea en la superficie de la capa de óxido o en la intercara metal-capas de óxido, disminuye el carácter protector de la capa de óxido. La reacción de corrosión catastrófica se produce por medio de los mecanismos de transporte de sulfatación o “*fluxing*”, este último basado en la disolución de los productos de reacción de carácter ácido o básico.

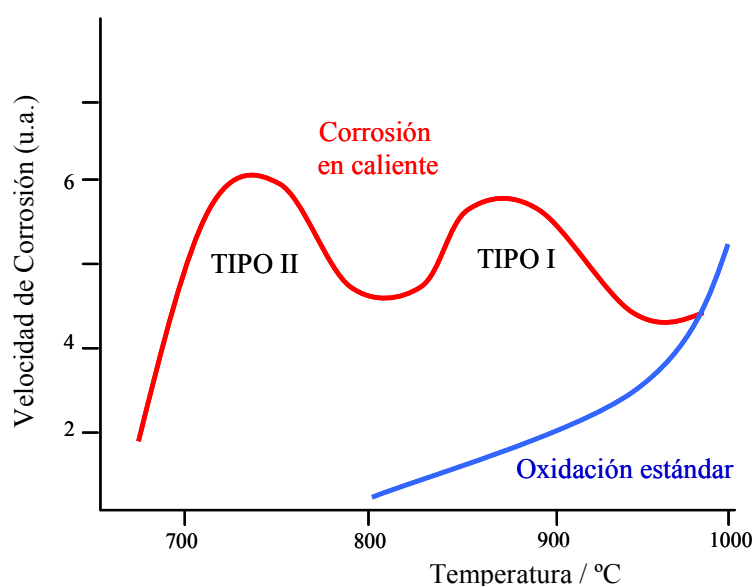


Figura 13. Comparación de los distintos perfiles de corrosión según el ambiente oxidante en condiciones de elevada temperatura. El perfil de la velocidad de corrosión frente a la temperatura en un ambiente altamente corrosivo es cinco órdenes de magnitud mayor que en un medio estándar.

Corrosión en caliente Tipo II, se debe a la disolución de los productos de reacción en un rango de temperaturas entre 650°-850°C (por debajo del punto de fusión de las sales), típica en las turbinas de gas en condiciones de servicio naval, debido a la alta concentración de sulfuros en el combustible. El proceso está caracterizado por dos etapas, la formación de una fase eutéctica y la posterior disolución y precipitación de los óxidos por medio de un mecanismo de reacción con intercambio iónico.

(v) Los procesos de oxidación a elevada temperatura implican dos posibles formas de operación, en condiciones de oxidación isoterma donde la temperatura es constante durante el tiempo de exposición en un ambiente oxidante y en condiciones de oxidación cíclica, donde la temperatura varía desde un valor máximo a uno mínimo de forma alterna. La oxidación cíclica combina los propios procesos de oxidación junto a los esfuerzos mecánicos adicionales, lo cual provoca unas condiciones más severas en el sistema metal-capa de óxido. En los periodos de enfriamiento, la diferencia en el coeficiente de expansión térmica (CET) entre la capa de óxido y el metal, introduce esfuerzos a compresión en la capa de óxido, aumentando la energía almacenada en la capa de óxido.

Una vez tenidas en cuenta las condiciones de servicio a elevada temperatura, se deberá seleccionar la composición de la aleación necesaria para formar la capa de óxido. La capa de óxido de mayor estabilidad química y termodinámica a elevada temperatura es el óxido de aluminio (alúmina), de afinidad elevada con el oxígeno, conductividad eléctrica baja, estabilidad elevada y adherencia de la capa de óxido, suprimiendo la reacción de oxidación con otros elementos. Otros óxidos protectores, como el caso del óxido de cromo o de silicio, resultan ser volátiles en rangos de temperatura superiores a 1000°C y presiones parciales elevadas (óxido de cromo) o en presiones parciales menores (óxido de silicio). En el caso del óxido de silicio, cuando la presión parcial de oxígeno se equipara a la presión de disociación del óxido, se produce un flujo rápido de SiO_2 lejos de la superficie del metal, formando una “niebla” de SiO_2 impidiendo que se forme una capa continua. El óxido de titanio muestra una actividad química elevada y cuando existe una cierta cantidad de impurezas (Ej. nitrógeno), formará un nitruro de carácter frágil en la parte externa del metal.

2.3.4 FORMACIÓN Y DESARROLLO DE LAS CAPAS DE ALÚMINA

El aluminio es un metal con una afinidad química elevada por el oxígeno, dando lugar a la formación del óxido de aluminio (alúmina, Al_2O_3) en las condiciones adecuadas de oxidación y de composición de la aleación. La fase estable del óxido de aluminio, fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, forma una capa de alúmina densa, adherente con el sustrato metálico y con una estabilidad química elevada (7, 13 y 92). Cuando la presión parcial de oxígeno es mayor que la presión parcial de

disociación del óxido, se forma la deseada capa de alúmina. El valor de la presión parcial de oxígeno se determinará por medio del transporte de oxígeno hacia el interior, o de cationes hacia el exterior de la capa de alúmina. Igualmente, se produce la segregación de los elementos reactivos minoritarios presentes en la aleación, desde la aleación matriz hasta la capa de óxido, difundiendo a través de ella debido al gradiente de la presión parcial de oxígeno entre la intercara metal-capas de alúmina y capa de alúmina-gas (207). El proceso de crecimiento de la capa de alúmina puede producirse por el transporte de los reactivos a través de los límites de grano de la alúmina, del grano de la alúmina y de los defectos de la capa de óxido.

En un estado ideal, el mecanismo de transporte a través de los límites de grano controla la reacción de oxidación, debido a la baja concentración de defectos de la capa de alúmina y el valor menor del coeficiente de difusión a través del grano (3, 4). El estado real de la capa de alúmina formada sobre una aleación es más compleja e implica la presencia de grietas, cavidades, porosidad producida por transformaciones de fases de la alúmina, presencia de impurezas, nucleación de óxidos en los límites de grano y en la intercara metal-capas de óxido de tamaño reducido, etc. Además, la alúmina muestra una dependencia crítica de la estructura cristalográfica con la temperatura y el tiempo de oxidación. Generalmente, a una temperatura superior a 1000°C, el óxido de aluminio muestra la estructura cristalina estable tipo corindón (alúmina alfa, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), mientras que a temperaturas inferiores, el óxido de aluminio está formado por fases inestables como alúmina gamma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, alúmina delta $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, o alúmina theta $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estas fases transitorias de la alúmina muestran una cinética de crecimiento mayor que la fase estable, dando lugar a un mayor consumo de aluminio y una elevada porosidad, generando una capa de alúmina de un carácter protector menor.

En la figura 14 se resumen las distintas etapas de formación y desarrollo de una capa de alúmina en las aleaciones MCrAlX a temperatura elevadas. La estabilidad elevada del óxido de aluminio suprime la formación de óxidos termodinámicamente estables, formando una capa de Al_2O_3 según la composición de la aleación. En el primer periodo de oxidación, figura 14a, termodinámicamente se permite la nucleación de los distintos óxidos de los elementos presentes en la aleación. Pasado el periodo inicial de oxidación, figura 14b y c, las aleaciones

MCrAlX desarrollan una capa de alúmina de unos pocos micrómetros de espesor junto a una concentración elevada de los óxidos formados inicialmente, dentro de la capa de alúmina (120-121). En las aleaciones FeCrAl, figura 14d, los óxidos formados localmente y de tamaño reducido, quedarán dentro de la capa de alúmina, pudiendo desarrollar igualmente óxidos más estables del tipo espinelas.

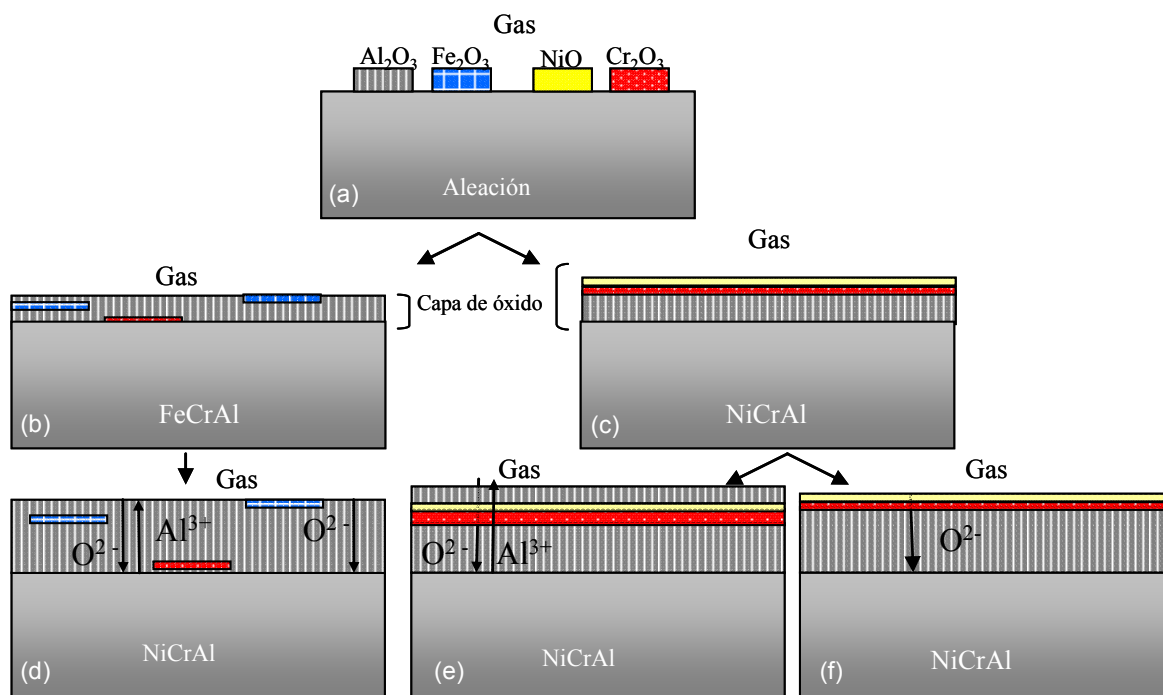


Figura 14. Formación de una capa de óxido sobre una aleación MCrAlX, y el posterior desarrollo de la capa de óxido en función del metal base y el mecanismo de transporte de las especies.

En cambio, en las aleaciones NiCrAl (figura 14e y f), la capa de óxido formada exhibe mezclas de alúmina con óxidos inestables formados por níquel, cromo y espinelas de ambos elementos, las cuales se transforman en otros óxidos más estables con el aumento del espesor de la capa de óxido. Una vez que la capa de alúmina está formada, el mecanismo de la reacción de crecimiento se produce a través de los límites de grano de la alúmina, por la difusión de oxígeno hacia el interior o por difusión de aluminio hacia el exterior. En las aleaciones FeCrAl (figura 14d), la difusión predominante está en función del tiempo de oxidación. En los primeros periodos de oxidación se produce una difusión de cationes hacia el exterior, mientras que en los periodos relativamente largos de oxidación, la difusión hacia el interior de oxígeno es el mecanismo de transporte predominante. En aleaciones NiCrAl, se observa la formación y composición de

una capa de óxido de composición heterogénea, con formación de óxidos de aluminio, níquel y cromo de tamaño considerable, o dentro de una capa de alúmina o en la superficie (figuras 14e y f).

No se comprende totalmente el mecanismo de crecimiento de esta capa de óxido, aunque se ha observado, durante las primeras etapas de oxidación, un cambio del mecanismo de difusión hacia el exterior de cationes metálicos y un mecanismo de difusión hacia el interior de oxígeno (55, 84, 92, 109). El cambio en el mecanismo de transporte hacia el exterior por un transporte hacia el interior de iones, disminuye el número de vacantes en la intercara metal-óxido. En las etapas iniciales de la reacción de oxidación, la rápida difusión hacia el exterior de cationes níquel, se produce por medio del gradiente de vacantes y el posterior desarrollo de cavidades según transcurre la reacción de oxidación. Uno de los efectos beneficiosos de la adición de elementos minoritarios en la aleación, es la formación de huecos alternativos para la condensación de vacantes, reduciendo la formación de cavidades al disminuir la energía de tensión asociada a los átomos pesados en solución sólida con el sustrato.

Los elementos mayoritarios (cromo o níquel) o minoritarios (ítrio o elementos reactivos) modifican los mecanismos de transporte y formación de la capa de alúmina (98). En la figura 15b, la localización de óxidos de ítrio ($Y_3Al_5O_{12}$) o mezclas de óxidos en los límites de grano $((Y, Ti)(Cr, Al)_xO_y)$, bloquea la difusión de cationes hacia la intercara capa de óxido-gas, promoviendo la difusión hacia el interior de oxígeno (103). Como consecuencia de este crecimiento, se observa la presencia de los granos columnares de gran tamaño en la intercara metal-capa de óxido, mientras que en la parte externa se encontrarán los iniciales y pequeños granos equiaxiales de alúmina.

Los límites de grano actúan como una vía rápida para la difusión de elementos controlando el mecanismo de crecimiento de la capa de óxido, figura 15a. La razón de este efecto se debe a la modificación en el proceso de transporte de difusión catiónica hacia el exterior por difusión aniónica hacia el interior de la capa de alúmina. El rápido crecimiento inicial de la capa de alúmina, por medio de la difusión hacia el exterior de los cationes desarrolla granos equiaxiales, resulta bloqueado transcurrido cierto periodo de oxidación. El cambio en el mecanismo de transporte inicial provoca la formación y el crecimiento de nuevos granos

columnares de alúmina en la intercara metal-capa de óxido, variando la constante parabólica de oxidación al disminuir la ganancia de masa frente al tiempo (figura 16).

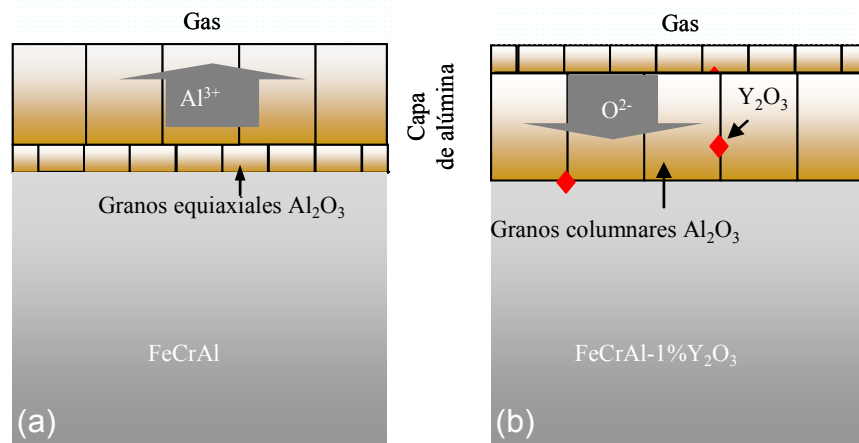


Figura 15. Muestra como pequeñas adiciones de ítrio en una aleación FeCrAl modifica el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina: **a)** Difusión de aluminio hacia el exterior desarrollando granos columnares en la intercara alúmina-gas y **b)** Difusión hacia el exterior de ítrio y hacia el interior de oxígeno desarrollando granos columnares en la intercara aleación-alúmina.

También se ha observado la presencia de los óxidos de elementos minoritarios en la intercara metal-alúmina denominado efecto anclaje o “*pinning effect*”, provocando un aumento en la adherencia alúmina-metal (3). La difusión y precipitación de estos elementos disminuye la formación y condensación de vacantes en las zonas adyacentes del metal y de la intercara metal-alúmina. Las aleaciones formadoras de capas de alúmina con contenidos de ítrio menores del 1% en peso, forman en la intercara alúmina-gas, en los límites de grano o en la intercara alúmina-metal, diferentes óxidos del tipo YAM (monoclínico $Y_4Al_2O_9$), YAH (hexagonal, $YAlO_3$), YAP (perovskita, $YAlO_3$) y YAG (garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) (86).

2.3.4.1 ESTIMACIÓN DE LA VIDA MEDIA DE LAS ALEACIONES MCrAlX

Normalmente, el crecimiento de las capas de alúmina en aleaciones MCrAlX, transcurre por medio de una cinética de oxidación con un comportamiento sub-parabólico frente al tiempo, dando lugar a una capa de alta adherencia con el sustrato (20). En la etapa inicial, la ganancia de masa frente al

tiempo sigue un comportamiento de crecimiento exponencial, debido a la formación de distintos óxidos y fases transitorias de la alúmina de crecimiento rápido. Según se forma completamente la capa de alúmina sobre el metal, el crecimiento de la capa de alúmina controla la reacción de oxidación con una ganancia de masa y velocidad de crecimiento lento. El consumo de la reserva de aluminio en la aleación disminuye debido al aporte continuo de aluminio en la capa de alúmina y la necesidad de reparar los desprendimientos en la capa o la aparición de grietas, “*rehealing*”. Cuando las reservas de aluminio en la aleación alcanza un valor mínimo, crítico para continuar promoviendo una capa protectora de alúmina, se produce la formación de óxidos no protectores y la consecuente oxidación catastrófica de la aleación, conocida como “*breakaway corrosion*” (19, 22).

La estimación de la vida media en las aleaciones MCrAlX en condiciones de oxidación a elevada temperatura, por medio de la extrapolación clásica de la constante de oxidación parabólica, exhibe diferencias notables con los valores experimentales (20). El crecimiento de capas de alúmina, por medio de la difusión del oxígeno iónico a través de los límites de grano, implica la importancia del valor del tamaño del límite de grano en el valor correcto de la constante de oxidación (23).

$$Kp = \frac{4\delta D_B}{r} \times \left(\frac{\Delta\mu_o}{RT} \right) \quad \text{Ec. 23}$$

Donde “ Kp ” es la constante de oxidación, “ t ” es el tiempo de oxidación, “ δ ” es la anchura media del límite de grano, “ r ” es el diámetro medio del grano, “ D_B ” es el coeficiente de difusión a través del límite de grano y “ $\Delta\mu_o$ ”, es el cambio de potencial químico a través de la capa de óxido. Si en lugar de mostrar el valor del espesor de la capa de óxido se contabiliza el valor de la ganancia de masa frente al tiempo, la ecuación 23 se expresaría como:

$$\Delta m = K_c \times t^n \quad \text{Ec. 24}$$

El valor del exponente “ n ” se determinará fácilmente por medio de la representación doble logarítmica de la variación del valor de la ganancia de masa frente al tiempo, figura 16a y b, determinando un valor para las capas de alúmina formadas en aleaciones FeCrAlY de 0,36. En la figura 16b, se observa cierta desviación en el valor de “ n ” en los primeros periodos de oxidación, hecho relacionado con el crecimiento de óxidos de elevada cinética de oxidación y transformación de fases de alúmina. El valor “ n ” resulta constante cuando se ha estabilizado el crecimiento de la capa de alúmina por medio del aumento del tamaño de grano columnar de la capa de alúmina. Esta clase de efecto es menos notable en las aleaciones NiCrAlY debido a que, durante los periodos iniciales de oxidación, se produce la aparición de mezclas de óxidos que modifican los valores de la velocidad de oxidación.

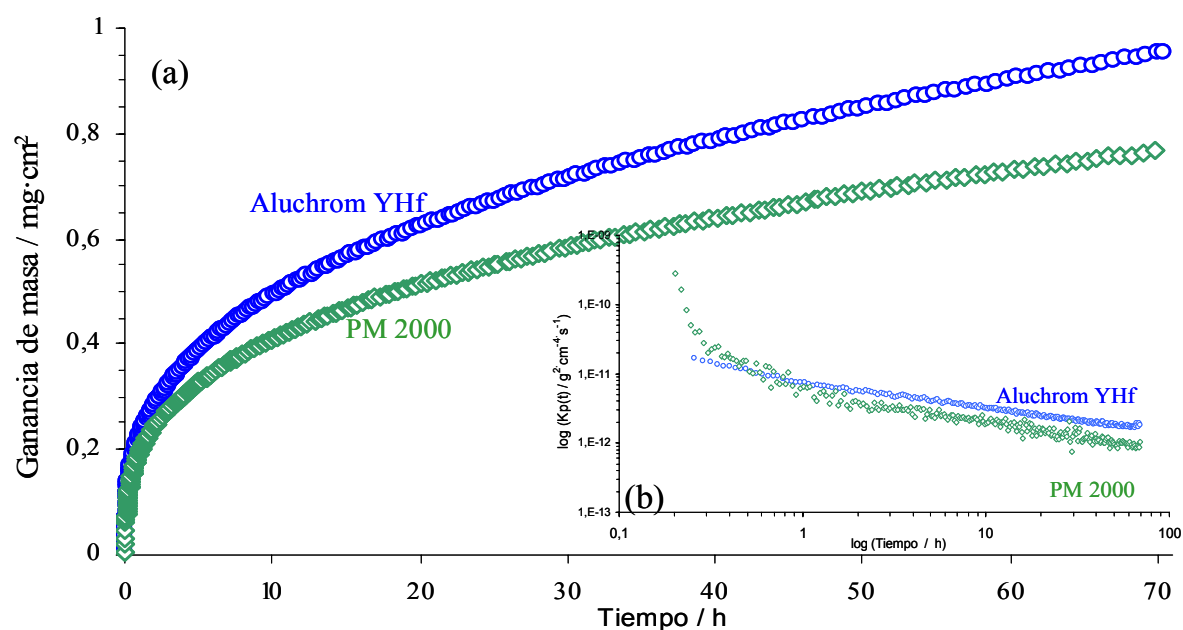
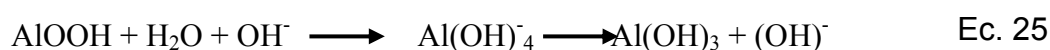


Figura 16. Representación de la cinética de crecimiento en las aleaciones FeCrAlY (Aluchrom y PM 2000) durante la oxidación isoterma a 1100°C durante 72 horas: **a)** ganancia de masa frente al tiempo según una cinética de crecimiento con un comportamiento subparabólico. **b)** determinación de la constante logarítmica de oxidación frente al tiempo (valor de “ n ”).

2.3.4.2 FORMACIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE LAS FASES METAESTABLES DE ALÚMINA

La durabilidad de los materiales tipo MCrAlY frente a la oxidación está condicionada por el consumo de las reservas de aluminio de la aleación. La necesidad de mantener la integridad de la capa de alúmina depende de la aportación continua de aluminio para prolongar la formación de la propia capa y la necesidad de reparar daños locales, “*rehealing process*”. La necesidad del aporte de aluminio depende de los procesos de crecimiento de la capa de alúmina. El carácter protector de la capa de alúmina formada sobre una aleación viene determinado por el crecimiento a través de la fase alúmina alfa estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de crecimiento lento, de densidad alta y adherente al metal (9). Según las condiciones de oxidación, el proceso de crecimiento puede producirse a través de fases metaestable tipo alúmina gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sigma ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), eta ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), theta ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) y kappa ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), de crecimiento mayor, alta difusión, adherencia reducida y porosidad elevada, incrementando el consumo de aluminio (123-124). La formación y transformación de las fases de alúmina metaestables en la fase de alúmina estable, depende de la composición de la aleación y las condiciones de oxidación.

En 1950, Stumpf et al. publicaron la primera clasificación estructural de las fases metaestables de la alúmina, basada en la descomposición térmica e irreversible de hidróxidos de aluminio, resumida en la figura 17. El análisis por medio de la difracción de rayos X y de electrones de varios hidróxidos de aluminio, permite obtener distintas estructuras cristalinas metaestables, y distintas rutas de formación y transformación de las fases de la alúmina para su estudio (32, 175). La reacción básica de obtención, se basa en el equilibrio de recristalización de los hidróxidos de aluminio vía disolución y re-deposición (82):



La estructura general de todos los hidróxidos de aluminio consiste en una secuencia de dobles capas de átomos de oxígeno con los átomos de aluminio localizados en los huecos intersticiales, dando lugar a un retículo cristalino de

empaquetamiento compacto cúbico o hexagonal, en coordinación octaédrica. La distribución de los átomos de hidrógeno entre las capas de átomos de oxígeno, determina la distancia relativa entre los grupos hidróxilos y, por tanto, el mecanismo de control de la deshidratación de cada hidróxido en particular (24-26, 82). Por ejemplo, la Bayerita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) muestra una secuencia de empaquetamiento compacto hexagonal (ech), y la Bohemita (AlOOH) una secuencia de empaquetamiento compacto cúbica (ecc), lo que sugiere una menor necesidad de reordenamiento atómico durante la transformación irreversible a una fase de la alúmina, comúnmente identificada como estructura de espinela (176-178). En el primer paso de la reacción de transformación, la pérdida de los iones hidroxilos localizados entre las capas de átomos de oxígeno, modifica el equilibrio de las cargas eléctricas y provoca una disminución en la ganancia de masa (175, 179).

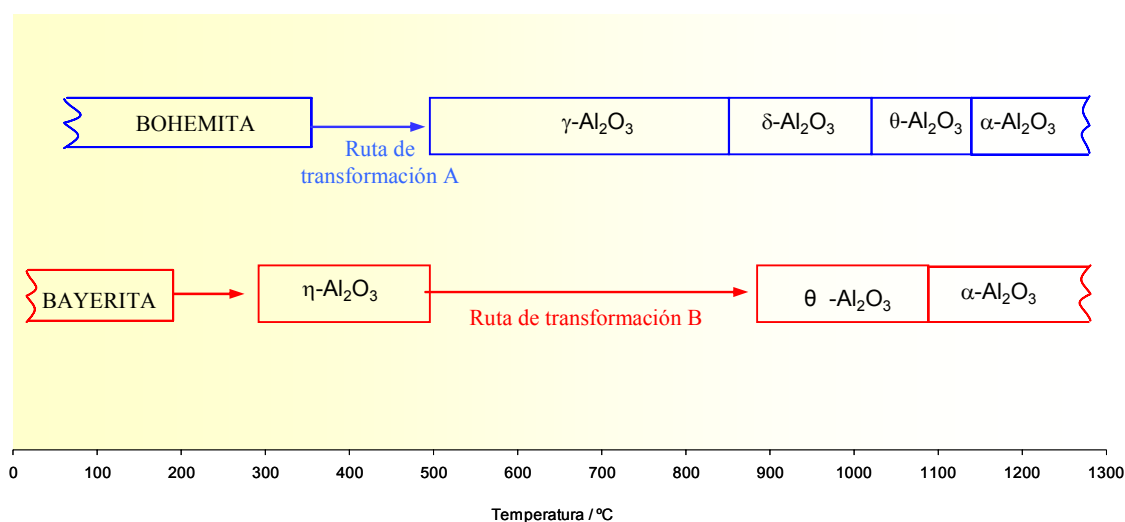


Figura 17. Resumen de las rutas de transformación de varios hidróxidos de aluminio en las fases de la alúmina, según determinadas condiciones de oxidación favorables (82). Se indica la fase mayoritaria, debido a la coexistencia de distintas fases de alúmina en el mismo paso.

Con el incremento de la temperatura, en el retículo cristalino se produce un reordenamiento en las posiciones de los aniones, mientras que los protones se sitúan en las áreas deficientes de aluminio, manteniendo la electro-neutralidad química. La difusión de los átomos de aluminio tiene lugar cuando el área superficial interna del retículo cristalino disminuye, lo cual permite a los átomos de aluminio ocupar las posiciones octaédricas y tetraédricas en un empaquetamiento

compacto cúbico (3, 24). El decrecimiento gradual en la ocupación de los huecos tetraédricos por cationes aluminio se relaciona con el incremento en la ocupación de los huecos octaédricos, junto al decrecimiento gradual en el número total de vacantes catiónicas. Las diferentes secuencias de apilamientos de las capas de oxígeno y la diferente distribución de los cationes aluminio y de las vacantes en los posibles huecos, determina la estructura de espinela típica de las fases de la alúmina metaestables (24). El último paso en la secuencia de transición, es la densificación rápida del retículo cristalino a un empaquetamiento compacto hexagonal con el cambio de posiciones de los cationes aluminio de intersticios tetraédricos a una coordinación octaédrica, formando la fase alúmina estable (175).

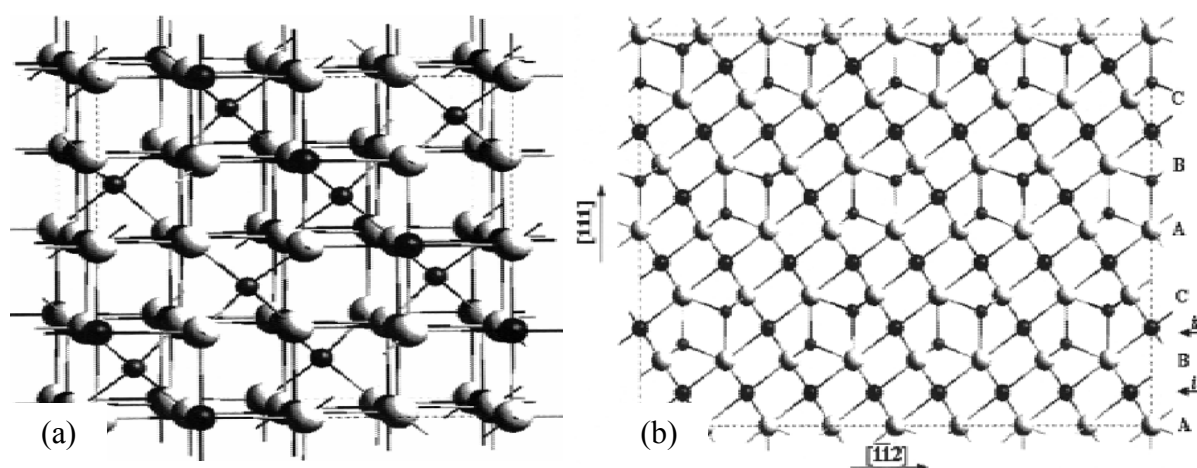


Figura 18. a) Imagen en 3D de la estructura del retículo cristalino de una espinela. Las esferas blancas representan los iones oxígeno altamente ordenados, las esferas negras indican los átomos de aluminio desordenados en coordinación octaédrica y tetraédrica junto a la presencia de vacantes intersticiales. **b)** Estructura de una espinela ideal proyectada a lo largo de la dirección del eje (110), donde “i” y “j” indican los dos tipos de huecos de coordinación tetraédrica (I. Levin *et ál.* 1998).

En la estructura de espinela mostrada en la figura 18a, el sub-retículo cristalino de los átomos de oxígeno está ordenado, mientras que, en el caso de los átomos de aluminio, está altamente desordenado (24). Los huecos octaédricos muestran un grado de ocupación elevada, donde el átomo de aluminio está rodeado de seis átomos de oxígeno. En cambio, en los huecos tetraédricos se localiza un número de vacantes elevado, donde el átomo de aluminio está

rodeado de cuatro átomos de oxígeno (178-179). El empaquetamiento cerrado cúbico de una estructura de espinela distorsionada permite tres posibles simetrías: tetragonal, ortorrómbica, o romboédrica. La estructura de espinela posibilita diferentes fases transitorias de la alúmina, caracterizadas por un conjunto diferente de ordenamiento estructural dominante.

La formación y transformación de las fases de alúmina se debe entender como una secuencia de procesos, siendo el ordenamiento del sub-retículo cristalino de los átomos de aluminio en posiciones tetraédricas la causa del colapso de la simetría de la estructura espinela. La posición exacta de los átomos de aluminio en la estructura cristalina de las fases de la alúmina metaestables no ha sido totalmente determinada experimentalmente, aunque se acepta la siguiente clasificación y agrupamiento:

- La fase χ - Al_2O_3 se identifica como una estructura cristalina altamente distorsionada de simetría cúbica y hexagonal, con ciertos elementos del retículo cristalino de la Gibsita, en la que los cationes aluminio ocupan los huecos octaédricos (175). La fase κ - Al_2O_3 muestra una estructura cristalina de simetría hexagonal, donde los cationes aluminio ocupan la posición octaédrica y tetraédrica, y cuya estructura atómica está más ordenada que la fase χ - Al_2O_3
- La fase γ - Al_2O_3 muestra una estructura cristalina de simetría tetragonal. El retículo cristalino muestra una porosidad elevada al ser una estructura en defecto, el 30% de los átomos de aluminio se sitúan en las posiciones tetraédricas, mientras que el 70% de los átomos se acomodan en las posiciones octaédricas. La fase η - Al_2O_3 muestra una estructura cristalina de simetría cúbica, con una marcada deformación hacia la posición tetragonal. Se ha sugerido que el 62,5% de los cationes aluminio ocupan posiciones en los huecos octaédricos (179).
- La fase θ - Al_2O_3 muestra una estructura cristalina isomorfa de simetría monoclinica, definida como una espinela deformada con los cationes aluminio ocupando predominantemente posiciones tetraédricas (180, 181). La fase δ - Al_2O_3 se sugiere como una estructura cristalina similar a la fase θ - Al_2O_3 (25-26).

- La fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es la fase estable de la alúmina, de mayor densidad y contenido en oxígeno, con una estructura similar a la observada en los óxidos de hierro (Fe_2O_3), de cromo (Cr_2O_3) y titanio (Ti_2O_3), figura 20 (175). La estructura corindón se asemeja a un empaquetamiento compacto hexagonal de los átomos de oxígeno con el átomo metálico ocupando 2/3 de los lugares octaédricos (179, 181). Los átomos metálicos ocupan los huecos octaédricos, enlazados a seis átomos de oxígeno, mientras que tan sólo cuatro átomos metálicos se sitúan alrededor de cada átomo de oxígeno. La estructura forma capas paralelas al plano (0001), donde el retículo cristalino puede ser descrito como un ordenamiento de capas alternas de átomos de oxígeno y de aluminio.

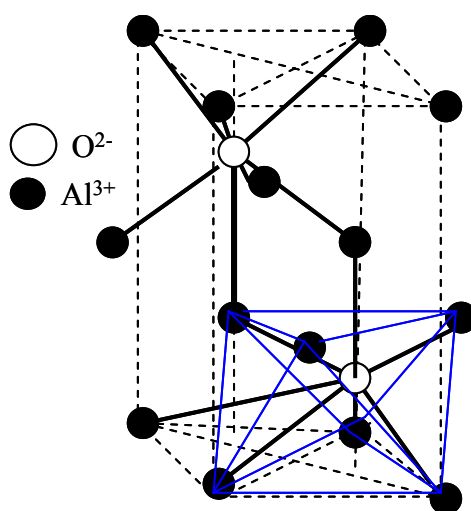
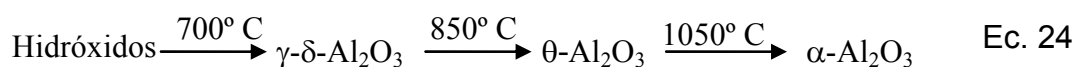


Figura 19. Representación de la estructura corindón, donde los átomos de metal ocupan los huecos octaédricos de tal forma que, cada átomo metálico está enlazado a seis átomos de oxígeno mientras que los átomos de oxígeno están enlazados por cuatro átomos de metal.

La transición estructural hasta obtener la fase alúmina estable, desde la descomposición térmica de los hidróxidos de aluminio en fases de la alúmina metaestables, sigue un patrón común con pequeñas diferencias. El tamaño de grano de las estructuras de espinela está asociado a la posición de los cationes aluminio en el retículo cristalino. La alta energía superficial de las fases metaestables estabiliza la estructura de espinela defectuosa reduciendo el área superficial y el ordenamiento de los cationes aluminio tetragonales del sub-retículo cristalino, causando el desmoronamiento de la matriz de la estructura espinela. La

primera fase estable de la alúmina nucleada en la superficie del metal muestra un tamaño de grano de unos pocos micrómetros (12). Una vez que se alcanza un tamaño de núcleo crítico de la fase alúmina alfa en una matriz de fases transitorias, la transformación sigue una cinética elevada donde la fase alúmina alfa muestra un tamaño de grano de al menos un orden de magnitud mayor que el de cualquier fase de la alúmina transitoria.

La transformación irreversible de las fases de la alúmina metaestables en la fase de la alúmina estable, provoca una coexistencia de fases hasta el momento en el que la transformación es total (4, 76 y 103). La secuencia de transformación mostrada a continuación es relativa, ya que depende del efecto de la composición del sustrato metálico, de la preparación superficial y de las condiciones de oxidación dadas. La formación de las posibles fases de la alúmina se produce por medio de los procesos de nucleación, transformación y crecimiento de forma irregular, agrupada y con una porosidad elevada, justificando la velocidad de crecimiento elevada observada (76, 83).



En la figura 20 se comparan tres estudios termogavimétricos de aleaciones NiAl expuestas a elevada temperatura, donde la composición de la capa de alúmina formada depende de la temperatura (206). En el rango de temperatura comprendido entre 700°-900°C, la cinética de oxidación de la reacción de formación de la capa de alúmina muestra un valor constante de Kp con el tiempo, relacionado con la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1100°C, la velocidad de oxidación se incrementa el doble, relacionado con la transformación de fases $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir de 1100°C, la disminución de la constante de la reacción de oxidación depende del aumento de la temperatura, a través de un valor de la pendiente “n” relacionado con la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La reacción de transformación de las fases de alúmina a temperaturas inferiores de 1100°C, conlleva la coexistencia entre varias fases en distinta proporción según el tiempo de oxidación. En cambio,

a temperaturas superiores de 1100°C, la transformación de fases metaestables a estables ocurre durante los primeros periodos de oxidación.

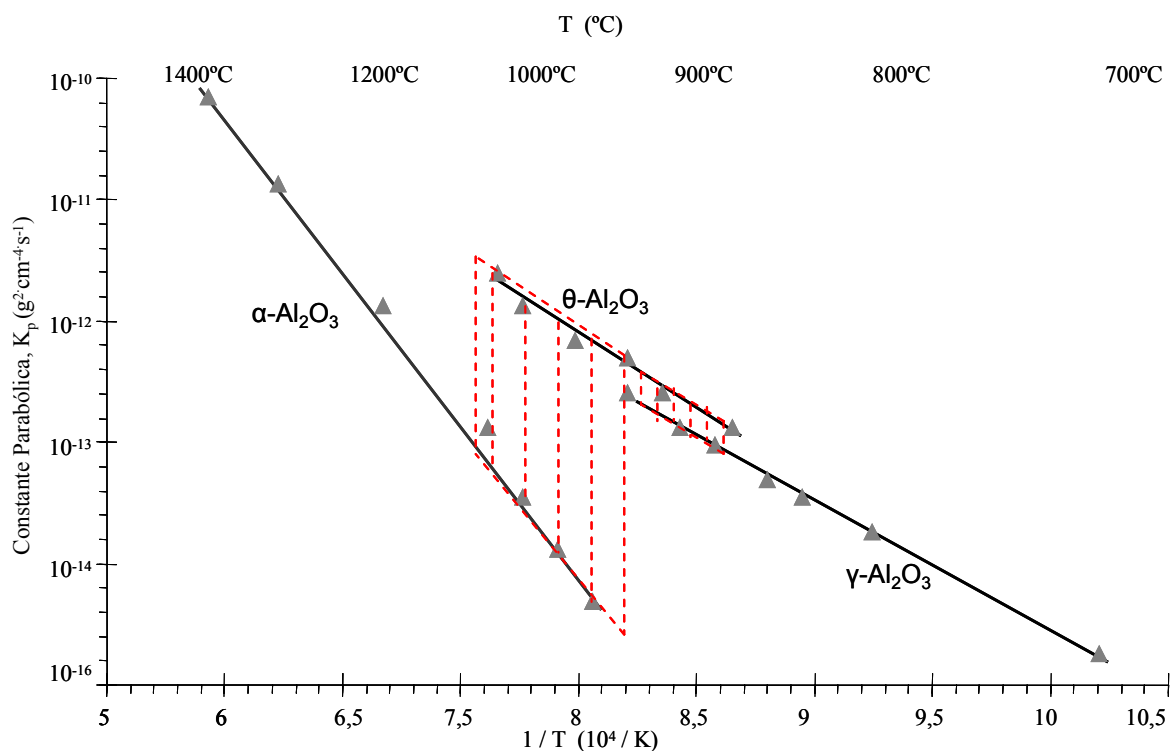


Figura 20. Representación de Arrhenius de la constante de oxidación parabólica, K_p , en una aleación NiAl oxidada en un rango de temperatura entre 700-1400°C. La cinética de crecimiento de cada fase de la alúmina muestra un determinado valor de K_p según las condiciones de oxidación (206), dando lugar a una desviación en la pendiente de la recta cuando se modifica la fase predominante, efecto señalado dentro del área roja.

La presencia de elementos minoritarios o impurezas en la aleación pueden afectar a la cinética de crecimiento de la reacción de formación y transformación de fases metaestables en fase estable de la alúmina (184-185). Se sugiere que la presencia de un catión divalente localizado en los huecos tetraédricos previene el reordenamiento estructural, donde el catión aluminio ocupa solamente los huecos octaédricos. El efecto de la disolución de estos cationes en la estructura de las fases de la alúmina, también se relaciona con el radio atómico y la carga específica del catión.

2.3.4.3 COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LAS CAPAS DE ALÚMINA

Transcurrido el proceso inicial de nucleación de un óxido en la superficie del metal en condiciones de elevada temperatura, se produce la formación de una capa de óxido sobre la superficie de una aleación. Inevitablemente, en la propia capa de óxido se acumulan esfuerzos termo-mecánicos debido a la energía producida durante el proceso de crecimiento de la capa de alúmina, durante los periodos de oxidación y durante el periodo de enfriamiento (7). El alcance del estado de tensión generado en la capa de óxido y en el metal, es una interacción compleja entre el crecimiento y relajación de las tensiones, y la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el metal y la capa de óxido. Pasado un periodo de oxidación crítico, la combinación de los defectos físicos acumulados en la capa de alúmina y en la intercara metal-capa de óxido, conlleva la formación de grietas y deformaciones plásticas (31-32). Si la resistencia específica de la capa de alúmina contra el agrietamiento sobrepasa un valor crítico, la acumulación de las tensiones termo-mecánicas provoca la pérdida de la capacidad protectora hasta el colapso del sistema metal-capa de óxido. La magnitud de los esfuerzos termo-mecánicos introducidos en la capa de alúmina y en el metal, la capacidad de asimilarlos y su evolución en el tiempo, determina la durabilidad de la capacidad protectora (43-46).

El estado de tensión residual de la capa de alúmina a temperatura ambiente se describe como la suma del componente de la expansión térmica " ε^T "; del componente de crecimiento de tensiones " ε^G "; del componente de la relajación de tensiones " ε^R " y del componente de cambio de volumen entre fases " ε^P " (2 y 3):

$$\varepsilon(t) = \varepsilon^T + \varepsilon^G(t) + \varepsilon^P(t) + \varepsilon^R(t) \quad \text{Ec. 25}$$

El estado de tensión generado durante el proceso de oxidación considera que los esfuerzos perpendiculares a la superficie de la capa de óxido son despreciables ($\sigma_{zz}=0$), y la presencia de una anisotropía en los esfuerzos en la dirección del plano (43). La ecuación de equilibrio para el estado de tensión en un sistema metal-capa de óxido a temperatura ambiente, se describe como

$$d_s \cdot \sigma_s + 2d_{ox} \cdot \sigma_{ox} = 0 \quad \text{Ec. 26}$$

Donde “ σ_s ” y “ σ_{ox} ” es el componente de la tensión biaxial en el metal y en el óxido y “ d_{ox} ” y “ d_s ” son el espesor del sustrato y de la capa de óxido respectivamente. El incremento del periodo de oxidación conlleva un aumento del espesor de la capa de óxido y esto comporta el aumento de la tensión en el sustrato según la ecuación 26. La generación de tensiones termo-mecánicas durante los periodos de calentamiento y enfriamiento se describen por medio de la siguiente ecuación (43-45):

$$\sigma_{ox} = \frac{-E_{ox} \cdot \Delta T (\alpha_s - \alpha_{ox})}{\frac{E_{ox}}{E_s} \frac{d_{ox}}{d_s} (1 - \nu_s) \cdot (1 - \nu_{ox})} \quad \text{Ec. 26}$$

Donde “ E_{ox} ” y “ E_s ” son el módulo de Young y “ ν_{ox} ” y “ ν_s ” la relación de Poisson, “ α_{ox} ” y “ α_s ” son el coeficiente de expansión térmica de la capa de óxido y del metal respectivamente, y “ ΔT ” la variación de temperatura. Se considera un valor establecido de $E_{ox} = 386$ GPa y $\nu_{ox} = 0,27$ para una capa de alúmina pura. Sin embargo, la influencia de la composición de la aleación en las constantes de la ecuación 26, produce una dispersión significativa en los valores encontrados en la bibliografía, lo cual, indica un estudio individualizado de cada aleación formadora de capa de alúmina (46). La expansión y contracción termo-mecánica del metal y, en menor medida, de la capa de óxido durante los periodos de oxidación y enfriamiento, dependen de las propiedades de fluencia del metal-capa de óxido. Las propiedades elásticas y plásticas del metal provocan que la componente de tensión introducida por el sustrato sea menor que el de la capa de óxido (31) y, en referencia a la ecuación 25, esta componente es la de mayor valor.

La generación de las tensiones relacionada con el crecimiento de la capa de óxido a la temperatura de oxidación, se relaciona por medio de la ecuación de Pilling y Bedworth (46), la cual describe el volumen del óxido y el consumo de metal para su formación:

$$\varepsilon_{ox} = \omega \cdot [PBR^{\frac{1}{3}} - 1] \quad \text{Ec. 27}$$

Donde “ W ” es el factor necesario para disminuir el esfuerzo volumétrico y “ PBR_{V_{ox}/V_s} ” es el consumo de metal necesario para la formación de la capa de óxido. En el momento en el que el oxígeno reacciona con el metal, el óxido formado también desarrolla unos esfuerzos a tracción y a compresión en función de los mecanismos surgidos en la capa de óxido (40-42). En el metal se desarrollan tensiones de compresión donde el anión oxígeno difunde a la parte interna del metal, mientras que el catión difunde a través de la intercara metal-óxido.

Rhines y Wolf, propusieron un modelo de crecimiento de las tensiones en la capa de óxido teniendo en cuenta el estado de tensión debido a la contracción volumétrica del óxido, al crecimiento lateral de nuevos granos de óxido y la variación del espesor con el tiempo de oxidación (214). En la figura 21, se indica el efecto de la formación de la capa de óxido “B” y “C” en la intercara metal-capa de óxido provocada por la difusión hacia el interior y exterior de átomos de oxígeno y aluminio. Además, se contempla la formación de nuevos granos de óxido “A” en los límites de grano de alúmina, debido a la difusión simultánea de reactivos. El esfuerzo termo-mecánico introducido durante el cambio de volumen generado por el crecimiento de la capa de óxido, puede ser acomodado por un rápido desplazamiento del óxido localizado en los límites de grano.

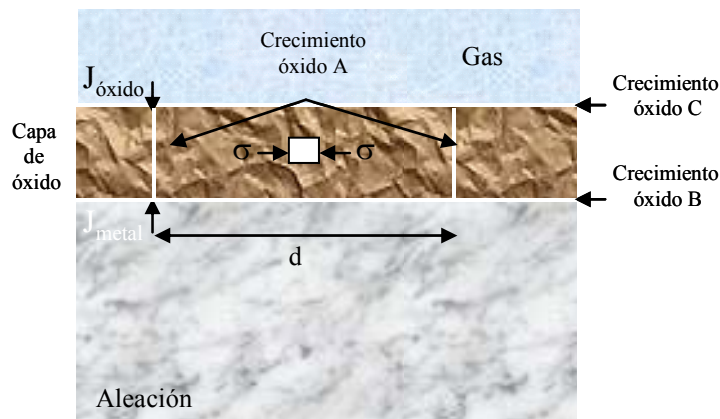


Figura 21. Zonas de crecimiento de la capa de óxido en función del flujo difusional de átomos de oxígeno hacia el interior, “ $J_{oxígeno}$ ”, y de átomos metálicos hacia el exterior “ J_{metal} ”.

Según la figura 22 y teniendo en cuenta la expresión básica de la ecuación 26, el estado de tensión en la capa de óxido en función del crecimiento lateral del óxido se expresa como (214):

$$\sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \varepsilon \rightarrow \frac{E}{(1-\nu)} \frac{b}{d} \quad \text{Ec. 28}$$

Donde “*b*” y “*d*” son el vector de Burgers y el tamaño de grano lateral respectivamente. Cualquier efecto elástico o plástico que conlleve una disminución del estado de tensión en la capa de óxido, disminuirá el valor de la tensión a compresión. Igualmente, la nucleación en los límites de grano de otros óxidos diferentes de la alúmina, modificará el estado de tensión de la capa de óxido.

Los procesos de relajación de tensiones pueden aparecer en mayor o menor medida en el sustrato metálico o en la capa de óxido. Los esfuerzos termo-mecánicos generados en el sustrato están relacionados con las tensiones a tracción debido a su CTE, en cambio, los esfuerzos generados en la capa de óxido muestran un valor a compresión debido al limitado carácter plástico de la capa de óxido. Se entiende que las propiedades de termo-fluencia del metal permiten disminuir las tensiones generadas durante el proceso de oxidación y enfriamiento por medio de procesos elásticos y plásticos. En cambio, las propiedades de termo-fluencia de la capa de óxido son despreciables, acumulando la mayoría de las tensiones introducidas durante el proceso de oxidación. Los procesos de difusión por medio de la termo-fluencia en condiciones de elevada temperatura indican una velocidad de deformación y una densidad de dislocaciones baja. El movimiento de dislocaciones no se permite por esfuerzos termo-mecánicos, solo se permite el posible proceso de deformación por medio de movimientos de átomos desde una posición a otra de la red, localizándose en la intercara capa de óxido-metal y en la propia capa de óxido.

El estado de tensión de un sistema metal-capas de óxido está relacionado con la acumulación y liberación de energía a través de la capa de óxido, dando lugar a la aparición de deformaciones plásticas y grietas. El valor del esfuerzo total necesario para el desprendimiento de partes de la capa de óxido depende de las condiciones de oxidación, velocidad de enfriamiento, espesor del sustrato y del

óxido, de la rugosidad de la intercara metal-capa de óxido, del tamaño y tipo de grano de óxido y de las propiedades termo-mecánicas del metal-capa de óxido.

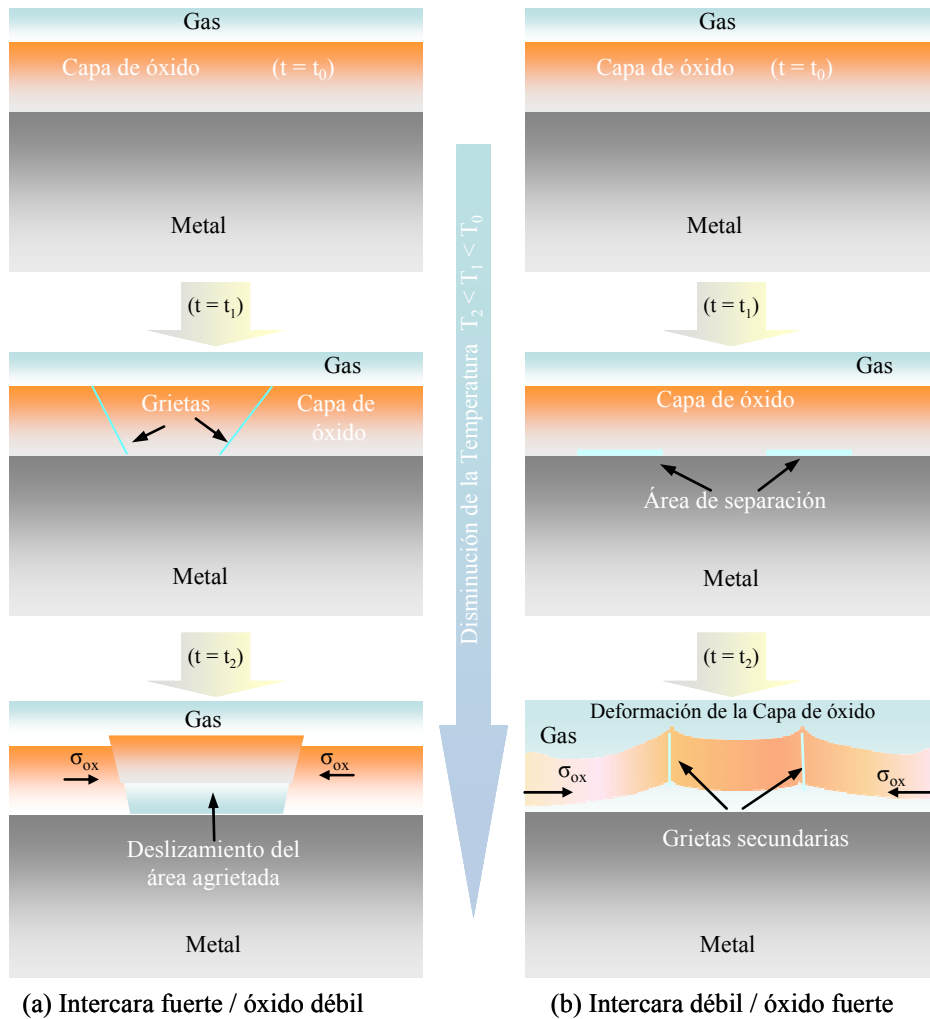


Figura 22. Representación esquemática del efecto de la composición del sustrato metálico en la estabilidad, adherencia y resistencia mecánica de la intercara capa de óxido-metal.

En la figura 22, se muestran dos posibles mecanismos para explicar el fallo de capas de óxido por medio de la acumulación de los esfuerzos a compresión. El modelo de la secuencia de la figura 22a asume que la intercara metal-capa de óxido es intrínsecamente fuerte y no muestra ningún tipo de porosidad, segregación de especies, o separación de la capa de óxido al metal. La tensión crítica ($\varepsilon_{c,s}$) necesaria para el desprendimiento de parte de la capa de óxido se relaciona por medio de:

$$\mathcal{E}_{c,s} = \left[\frac{2\gamma_o}{xE_{ox}(1-\nu)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 29}$$

Donde “ γ_o ” es la energía de fractura de la intercara metal-óxido, “ x ” el espesor de la capa de óxido, E_o es el módulo de Young, “ ν ”, la relación de Poisson y “ R ” el radio inicial de la zona descohesionada.

El modelo de secuencia de la figura 22b, asume el desprendimiento de la capa de óxido como resultado de la separación en la intercara metal-capa de óxido y la aparición de deformaciones plásticas del tipo “*ampollamiento*” en la superficie del óxido, permitiendo el desarrollo de grietas y/o zonas de crecimiento heterogéneo de la capa de óxido. El cálculo del esfuerzo crítico para el desprendimiento de la capa de óxido, asume una intercara de carácter débil, expresada como:

$$\mathcal{E}_{c,d} = 3,6E_{ox} \left(\frac{x}{R} \right)^2 \quad \text{Ec. 30}$$

Las ecuaciones 29 y 30 indican el esfuerzo necesario para la aparición de los defectos que provoquen el desprendimiento de determinadas partes de las capas de óxido (212). El desprendimiento de partes de las capas de óxido se relaciona con la inestabilidad de las zonas localizadas en un estado de deformación plástica debido a la existencia de un defecto inicial localizado en la intercara metal-capa de óxido.

Según se representa en la figura 23 y asumiendo un estado de tensión a compresión en una capa de óxido plana y uniforme, el tamaño crítico del defecto “ a_c ”, necesario para iniciar la deformación plástica se indica por medio de la ecuación 31.

$$a_c = \frac{\pi h}{2\sqrt{3}} \sqrt{\frac{E_o}{(1-\nu_o^2)\sigma_o}} \quad \text{Ec. 31}$$

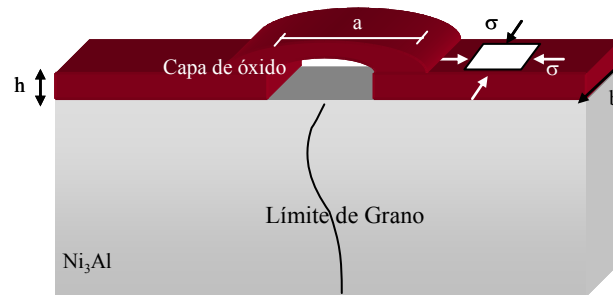


Figura 23. Representación de un defecto en la superficie de la capa de óxido producido en una capa de óxido plana, bajo un estado de tensión a compresión. Se observa la presencia del límite de grano en la zona del defecto.

2.4 MATERIALES EMPLEADOS EN CONDICIONES DE ELEVADA TEMPERATURA

El diseño de materiales en aplicaciones para condiciones de servicio de elevada temperatura requiere propiedades termo-mecánicas óptimas, una microestructura estable térmicamente y resistencia frente la corrosión, además de unas excelentes propiedades de termofluencia, de fatiga, de ductilidad, de fractura y elevado punto de fusión. El tipo de materiales seleccionados son los aceros inoxidables altamente aleados y las superaleaciones base hierro, níquel o cobalto. Los aceros inoxidables altamente aleados no son resistentes en aplicaciones a elevada temperatura ya que no reúne las condiciones necesarias y muestra una pobre durabilidad en servicio. Las aleaciones MCrAlX muestran una cinética de oxidación del orden de nueve veces menor que cualquier otro tipo de material metálico en idénticas condiciones de oxidación (20).

El desarrollo de superaleaciones específicas que contemplen los requisitos necesarios, conlleva la adición de cromo y aluminio en cantidades notables, además de la adición de cantidades minoritarias de ítrio y elementos reactivos, principalmente. La compleja estructura de las superaleaciones se debe a una microestructura heterogénea y un alto grado de imperfecciones en la red cristalina. La capa de alúmina protectora formada sobre el metal, aumenta la vida media en servicio de estas aleaciones. En las condiciones extremas de servicio, como en componentes de turbinas de aviación, se emplea un sistema de barreras térmicas

tipo TBC formado por un recubrimiento térmico, aumentando el rango de operatividad del componente al disminuir la temperatura real en el sustrato metálico.

2.4.1 ALEACIONES MCrAlY

Las aleaciones MCrAlY, con una proporción de aluminio suficiente, desarrollan una capa de alúmina protectora frente a la oxidación, donde la adición de aluminio está limitada debido al aumento de la fragilidad de la aleación (161). Entre las distintas clases de aleaciones MCrAlX, las aleaciones FeCrAlY muestran la mayor ganancia de masa frente al tiempo, efecto relacionado con el incremento en más de un 10% del área superficial de la intercara metal-capas de óxido deformada plásticamente (14).

El diseño general de la composición de este tipo de aleaciones, introduce elementos en cantidades menores para mejorar la resistencia frente a la oxidación al modificarse los mecanismos de transporte a través de la capa de alúmina y disminuir la cantidad de aluminio necesaria en la aleación (162). Las propiedades termo-mecánicas requeridas se consiguen por métodos de endurecimiento por solución sólida, por precipitación de fases y por precipitación de carburos, según la metalurgia aplicada para su obtención (28). En la Tabla 1 se muestra una lista de elementos presentes en las superaleaciones y su efecto

Tabla 1. Principales elementos aleados en superaleaciones y su efecto (162)

ELEMENTO	RANGO DE COMPOSICIÓN (% peso)	EFEECTO
Ni	> 30	- Endurecimiento por solución sólida - Estabiliza la fase austenítica y - Forma precipitados endurecedores
Cr	5 - 25	- Mejora la resistencia frente a la oxidación - Formación de carburos
Co	0 - 20	- Endurecimiento por solución sólida - Resistencia frente a la oxidación y sulfidación
Al	0 - 6	- Endurecimiento por precipitación e intermetálicos - Resistente a la oxidación
Ti	0 - 6	- Precipitación de carburos
Re	0 - 3	- Retraso de formación fase γ'
Mo y W	0 - 12	- Formación de carburos - Endurecimiento por solución sólida

La composición nominal de las aleaciones comerciales base hierro se sitúa entre 19-22%Cr, 5-6%Al, 0,1-0,7%Y en peso. El endurecimiento de la matriz austenítica por solución sólida de precipitados, en forma de carburos o compuestos intermetálicos, tiene lugar por medio de la adición de elementos metálicos minoritarios (Y, Zr, Hf entre un 0,05–0,5% en peso) y de elementos metálicos en forma de óxidos por medio de pulvirometalurgia (Y_2O_3 o Zr_2O_3 entre un 0,3-1% en peso) (163). El empleo de estas aleaciones se determina alrededor de 800°C, debido al limitado endurecimiento por solución sólida mediante la adición de elementos minoritarios.

La adición de elementos minoritarios en la aleación provoca su difusión y precipitación en los límites de grano de la capa de alúmina, controlando el transporte de aniones y cationes hacia el interior y exterior de la capa de alúmina, respectivamente. La mejora de las propiedades termo-mecánicas, se produce por el aumento de la adherencia de la capa de óxido al metal, debido al efecto de anclaje de los óxidos precipitados en la intercara (*“peening effect”*). Con adiciones mayores de las comentadas, se produce la formación de óxidos internos además de la generación de cambios volumétricos asociados, produciendo localmente un aumento del crecimiento de la capa de óxido, disminuyendo la adherencia de esta capa de óxido (8, 27 y 52).

Las aleaciones con base de níquel muestran un rango de composición de níquel del 30-75%, 5-20% en cobalto, 15-20% en cromo, 5-7% en aluminio y un 0,5-1% en ítrio, con proporciones menores de titanio, niobio, molibdeno, tántalo y wolframio. De esta forma, la microestructura está formada por fases γ/γ' principalmente, y un número de fase laves y compuestos intermetálicos. La presencia de cantidades significativas de aluminio favorece la fase β -NiAl, idónea para el aporte de este elemento en la formación de la capa de alúmina y la propiedad de *“rehealing”*. Las proporciones elevadas de cromo tienden a crear fases intermetálicas frágiles, como fases “ σ ” o “ α ”, debido a la alta solubilidad de cromo en las aleaciones austeníticas. La formación de precipitados intermetálicos y fases laves producen una mayor dificultad de conformación del metal. La adición de impurezas como el silicio produce la disminución del punto de fusión y actúa como desoxidante durante el proceso de producción (2, 3, 8, 11 y 22).

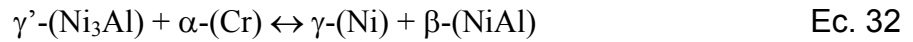
La compleja microestructura de las aleaciones base níquel provoca una oxidación heterogénea en función del tipo de microestructura predominante. Estas aleaciones consisten generalmente, en matrices austeníticas de empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (fcc), y precipitados endurecedores de fase Ni_3Al (sustituyéndose el níquel por cobalto y el aluminio por titanio), fases coherentes secundarias (fases γ' - γ'' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, $\alpha\text{-Cr}$, Ni_5Y y $\sigma\text{-CoCr}$) y carburos del tipo MC, M_{23}C_6 , M_6C y M_7C_3 (161-163, 206). La fase secundaria coherente más estable es la fase γ' , la cual aporta una gran resistencia a la fluencia en el rango de temperatura comprendido entre 800°-1000°C (159, 166). El aumento de la dureza de la matriz de fase γ se consigue con la adición de elementos refractarios como el wolframio, renio y molibdeno, los cuales pueden formar fases σ , μ y laves perjudiciales para la ductilidad requerida (166). Igualmente, se reconoce el mismo efecto en la formación de carburos (MC, M_{23}C_6 , y M_6C) y boruros (M_3B_2 y M_5B_3) (129).

La estabilidad de la fase γ' depende de la composición de la aleación, por ejemplo, el cobalto aumenta la temperatura de disolución de la fase y el titanio reduce hasta un 15% la solubilidad de la misma al precipitar en forma de $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ (129). La presencia de titanio mejora la difusión y estabilidad del ítrio hacia la capa de alúmina aunque, en aleaciones con contenidos significativos de nitrógeno, forma nitruros de titanio relacionados con porosidad elevada, aumento volumétrico y formación de grietas (29-30, 130). El cambio significativo de volumen entre distintas fases, compromete la integridad de las propiedades mecánicas de la aleación, delimitando cuidadosamente las adiciones de aluminio o aumentando la formación de cobalto para desestabilizar la formación de la fase γ' .

La compleja microestructura de estas aleaciones y la modificación con la temperatura y tiempo de oxidación, se indica en la figura 24. En los diagramas de fases ternarios Ni-Al-Cr, en función de la temperatura y composición, indican la modificación en los límites de existencia de las fases (46). La presencia de fases predominantes se estima en el diagrama de fase y se relaciona, posteriormente, con la microestructura obtenida en idénticas condiciones de oxidación.

Con el aumento de temperatura, la tendencia indica que el campo de existencia de la fase γ se expande, a la vez que el de la fase γ' se reduce,

provocado la posibilidad de disolver grandes cantidades de cromo y aluminio en la fase γ . Por tanto, algunos campos de fases como $(\alpha+\gamma')$, $(\alpha+\beta+\gamma')$ y $(\alpha+\gamma+\gamma')$ presentes a baja temperatura desaparecen a mayores rangos de temperatura, según una ecuación de equilibrio del tipo



Según la composición de la aleación, la capa de alúmina de este tipo de aleaciones puede ser heterogénea, formada por diferentes tipos de óxidos, Al_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , $(\text{Ni},\text{Co})(\text{Cr},\text{Al})_3\text{O}_4$, $\gamma/\theta/\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$, etc.

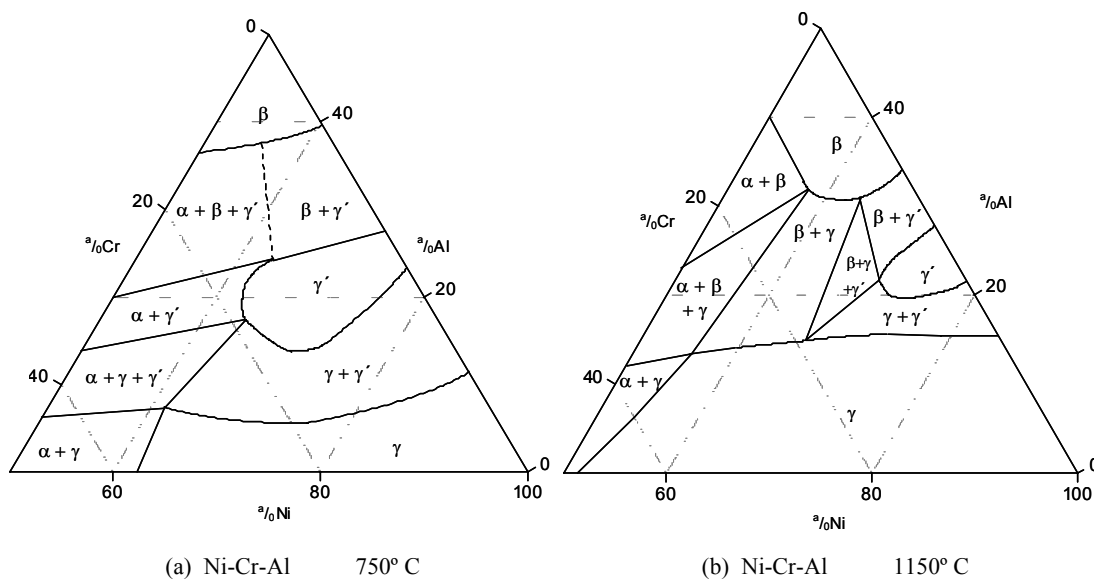


Figura 24. Diagrama de fases ternario NiCrAl de composiciones parciales de $\text{Ni}_{50-100}\text{Al}_{0-50}\text{Cr}_{0-50}$ a temperatura de 750°C y 1150°C (46)

2.4.2. BARRERAS TÉRMICAS TIPO TBC

Las superaleaciones base níquel, muestran una gran resistencia a los requerimientos mecánicos necesarios para operar en condiciones de elevada temperatura. Si se aplica un sistema de capas protectoras sobre la superaleación, se consigue un aumento en las propiedades frente a la oxidación, sin disminuir los requisitos mecánicos necesarios. El contenido de aluminio en la superaleación está limitado por los requerimientos mecánicos exigibles en servicio, resultando

insuficiente para promover la formación de la capa de alúmina protectora deseable, la cual controlaría el mecanismo de oxidación (oxidación selectiva) y disminuiría la velocidad de la reacción de oxidación.

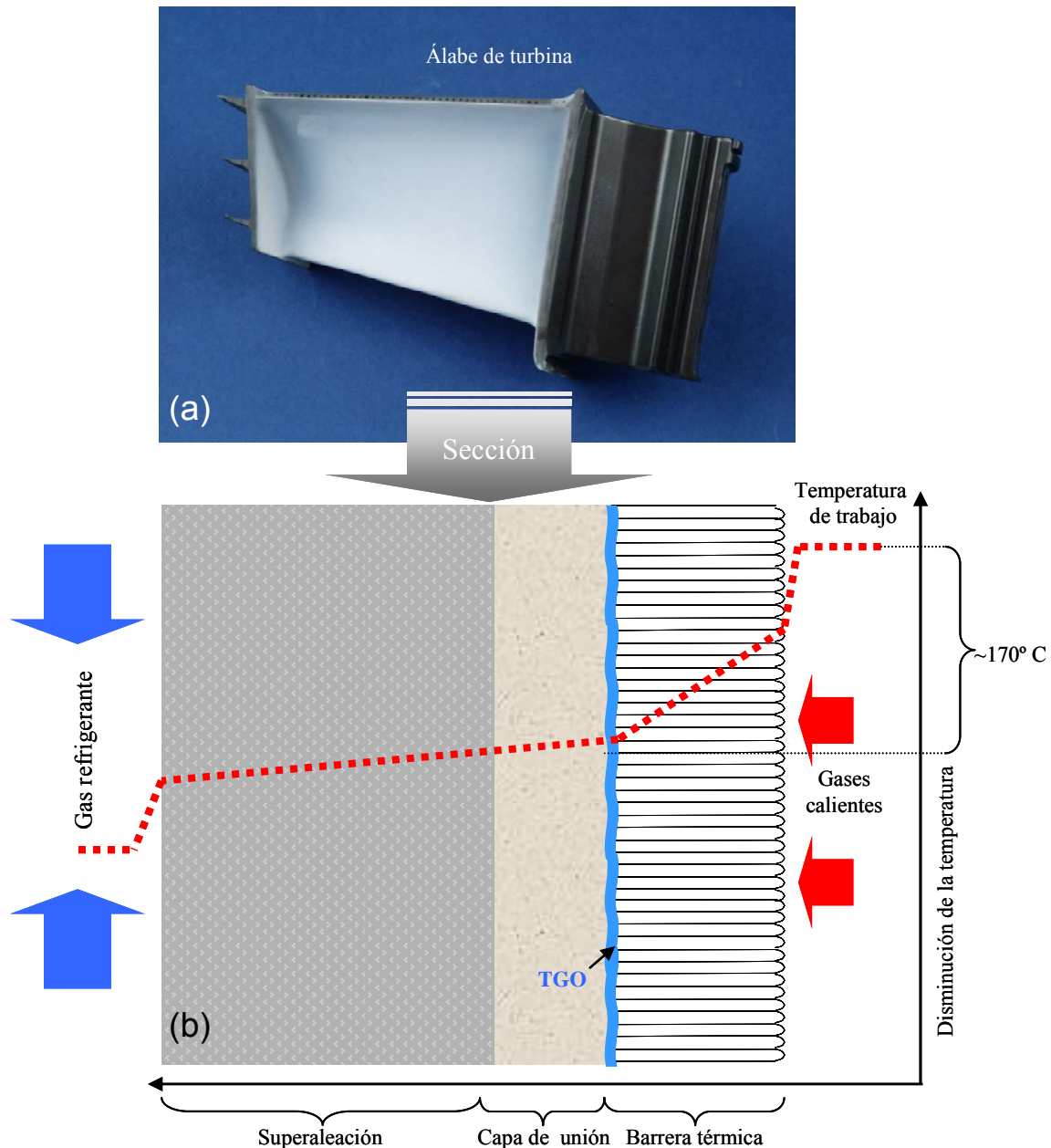


Figura 25. Representación de la sección transversal de un sistema tipo barrera térmica empleado en álabes de turbina, en función de la composición del sistema y del gradiente de temperatura interior.

Para obtener la capa de alúmina, se deposita sobre la superaaleación una capa de unión o "*Bond Coat*" (BC) con una composición fijada para promover la

formación de la capa de alúmina, denominada capa TGO "*thermal growth oxide*". Además, la capa de unión mejora la adherencia de la última capa protectora, un recubrimiento cerámico aislante térmico, dando lugar a la disminución en la temperatura real en la superaleación, en la actividad térmica en el metal y en el consumo de las reservas de aluminio de la capa de unión. De esta forma, el sistema de capas consigue aislar al sustrato metálico del medio oxidante y disminuir la temperatura en la intercara sustrato-BC, como se muestra en la figura 26 (166).

Los modernos recubrimientos del tipo barreras térmicas (TBC), limitan la transferencia de calor hacia el interior del sistema, provocando un gradiente de temperatura en el interior del sistema y un aumento de la vida media del componente (166). El sistema está formado por una superaleación base níquel, recubierta por una capa de unión de composición variable según la aplicación (NiAl, (Ni, Pt)Al o MCrAlY) y, finalmente, el recubrimiento cerámico exterior aplicado por el método de proyección de plasma en aire (APS), de deposición física en vapor asistida con un haz de electrones EB-PVD, etc.(114, 115).

Una composición estándar para las capas de unión tipo MCrAlY se sitúa en el siguiente rango Ni10-30%Co8-12%Al15-22%Cr en peso, además de adiciones minoritarias de elementos como el ítrio, renio, etc. La composición estándar de la capa externa depositada es del tipo ZrO_2 -8% Y_2O_3 en peso, denominada YSZ. La aplicación de la capa YSZ, de conductividad térmica baja, produce una caída de la temperatura hacia el interior del sistema en función del espesor. Con un espesor de depósito de 150 μm se consigue una caída de temperatura en la superficie del metal de unos 170°C (218-219). Este tipo de capas cerámicas muestran un coeficiente de expansión térmica diferente al de la capa de unión y del sustrato metálico, acomodando la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las distintas capas del sistema y manteniendo la baja conductividad térmica.

La resistencia frente a los desprendimientos de partes del recubrimiento protector resulta crítico para la integridad de estos sistemas, comparado con aleaciones MCrAlY. En la figura 26 se muestra la cinética de oxidación de dos sistemas TBC (curvas B y C) y un sustrato tipo MCrAlY (curva A). Aunque en las aleaciones MCrAlY se produzcan desprendimientos iniciales de la capa de

alúmina, el punto de “*Breakaway*” ocurrirá en periodos más largos de oxidación, debido a las propiedades de regeneración (“*rehealing*”) de la capa de alúmina (curva A). En cambio, en las curvas B y C, se observa como el desprendimiento de partes puntuales de la capa de YSZ o intercara BC-YSZ, irremediamente resulta catastrófico para la integridad del sistema.

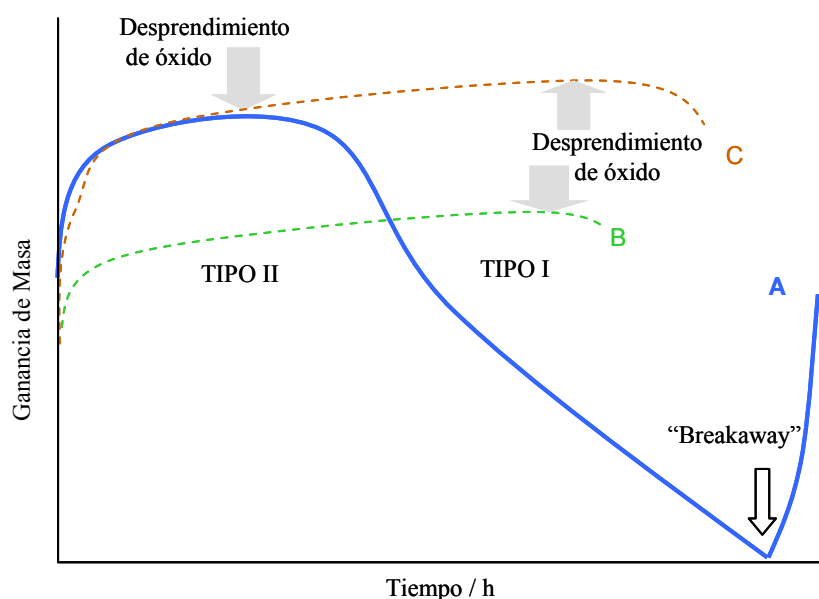


Figura 26. Representación esquemática de la cinética de oxidación de dos sistemas tipo TBC (curvas B y C) y un sustrato tipo MCrAlY (curva A). Las propiedades de rehealing en las aleaciones MCrAlY alargan la durabilidad del sistema, en cambio, el desprendimiento localizado de partes del sistema TBC irremediamente conlleva la pérdida de la integridad del sistema.

La pérdida de la integridad del sistema se relaciona con la pérdida del carácter protector de la capa TGO y de la estabilidad de las intercara capa de unión-capa YSZ. La composición, morfología y topología de la capa TGO resulta crítica para la durabilidad del sistema tipo TBC. A su vez, la capa de unión, será fundamental al suministrar el sustrato para el crecimiento de la capa de alúmina, lo cual implica una adecuada preparación superficial y una composición idónea. Además, las propiedades mecánicas del sistema en conjunto tendrán un papel crítico en la resistencia frente a los desprendimientos, debido a las tensiones acumuladas en la capa de óxido y la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato, el BC, y las capas TGO y YSZ (223).

ESTADO ACTUAL DEL TEMA

ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Actualmente, muchas líneas de investigación se centran en el estudio de las aleaciones MCrAlY formadoras de capas de alúmina, debido a la importancia tecnológica en la industria de generación de energía. Principalmente, las aleaciones FeCrAlY y las capas de unión del tipo (Ni,Co)CrAlY empleadas en sistemas TBC son las líneas de investigación de mayor relevancia (221, 222). El comportamiento termo-mecánico y la resistencia frente a la oxidación del sistema metal-capa de alúmina o las posibles intercargas metal-TGO-YSZ (en sistemas TBC) se indican como críticas para la integridad del sistema en condiciones de servicio a elevada temperatura. Sin embargo, la posibilidad de comprender la evolución frente a la oxidación y su respuesta a los efectos de termofluencia de estos sistemas, demanda una comprensión y análisis básico para extrapolar en sistemas más complejos.

1. Se ha estudiado y comparado el análisis de aleaciones formadoras de capas de alúmina de composición homogénea, con una intercarga metal-capa de alúmina plana y sin defectos (PM 2000 y PM 2Hf, tipo ODS), con una aleación de intercarga metal-capa de alúmina ondulada y elevada porosidad y defectos.

Tolpygo y Clarke (36, 94) han evaluado el estado de la capa de alúmina, su morfología y el estado de tensión en aleaciones FeCrAlY, contemplando intercargas metal-capa de óxido de porosidad elevada y alta concentración de defectos. Los mecanismos de transporte a través de la capa de alúmina no han sido contemplados hasta el momento, sin relacionar la variación del estado de tensión con los fenómenos de transporte asociados al crecimiento de la capa de alúmina.

Quadakkers *et al.* (92, 98, 103, 202) ha trabajado notablemente en los mecanismos y cinéticas de los procesos de oxidación, sin contemplar la influencia de los efectos termo-mecánicos en la durabilidad de los sistemas. Resulta determinante en estos estudios como en diferentes lotes de aleaciones ODS el comportamiento frente a la oxidación varía y se relaciona con la formación de carbonitruros y la modificación de los mecanismos de transporte debido a los cambios de fases de alúmina. Además, a pesar de que ha sido ampliamente estudiado el tipo de producción, microestructura y propiedades mecánicas de las

aleaciones (111, 112, 202), todavía existen dudas sobre la influencia en la forma de adición de los elementos minoritarios, su beneficio para la integridad de la capa de alúmina y en el nivel de tensiones generado en el sistema metal-capa de alúmina.

Lipkin, Krishnan y Gell, determinaron la importancia para la integridad de la capa protectora de la fase mayoritaria presente en los primeros tiempos de oxidación, siendo la identificación de la morfología insuficiente y ambigua para la determinación de la ruta de transformación y fase presente predominante (58, 85, 108).

H. Evans y A. Evans (41, 42 y 212) indican la importancia del valor del tamaño de un defecto necesario para modificar el valor total de la tensión residual, las perturbaciones locales en la intercara metal-capa de óxido que introduce esfuerzos de tracción, formación o presencia de cavidades (41, 42 y 212). Igualmente, Tolpygo (101) sugiere la idea de la disminución del estado de tensión biaxial en una capa de alúmina formada por una cantidad de fase θ -Al₂O₃, justificado la posterior morfología ondulada de la capa de alúmina.

2. La importancia de la difusión de elementos de la superaleación en la capa de unión y/o capa TGO se debe controlar para evitar la modificación del comportamiento frente a la oxidación y obtener aceptables propiedades de termofluencia. La selección de composiciones modelo de muestras TBC, de recubrimientos modelo base níquel de composición similar al BC y álaves de turbina complementarán los estudios realizados hasta el momento:

A. Aminzadeh (106), Christensen (208) y Siemer (209) han analizado capas de alúmina de composición heterogénea formadas sobre aleaciones NiCrAlY, determinando valores relativos de tensiones residuales máximos entre $-(5-7)$ GPa.

Tolpygo *et al.* (14, 36, 94, 95, 101 y 104) y Gell *et al.* (74, 122, 191) han aplicado las técnicas espectroscópicas para la evaluación de capas TGO en sistemas TBC. La introducción de un modelo sistemático de análisis de capas TGO partiendo del análisis espectroscópico de capas de alúmina, indica un campo amplio de investigación en materiales formadores de capas de alúmina.

OBJETIVOS Y RESULTADOS PRINCIPALES

OBJETIVOS Y RESULTADOS PRINCIPALES

La optimización del comportamiento de una aleación formadora de una capa de alúmina protectora durante las condiciones de servicio a elevada temperatura, se relaciona directamente con la resistencia frente al proceso de oxidación y los esfuerzos mecánicos requeridos. La integridad de la capa de alúmina resulta crítica para la durabilidad de la aleación. La pérdida de la característica protectora de la capa de alúmina, está relacionada con la disminución del contenido de aluminio en la aleación necesario para generar una capa de alúmina continua y por la energía almacenada en dicha capa generada por los esfuerzos mecánicos. El crecimiento de la capa de alúmina por medio de fases metaestables y la presencia de óxidos poco voluminosos formados por elementos minoritarios, modifican la cinética de oxidación y el mecanismo de transporte de crecimiento de la capa de alúmina. Es decir, la energía almacenada en la capa de alúmina debido a los esfuerzos generados en el sistema metal-óxido, resultan críticos para la integridad de la aleación. En este punto, se plantean los objetivos de esta tesis doctoral:

1) Estudio de la formación de la capa de alúmina en aleaciones comerciales y modelo tipo MCrAlX y en recubrimientos térmicos tipo TBC suministrados como muestras estándares o como álabes de turbina. La comprensión de los parámetros determinantes para la evaluación de las capas de alúmina a elevada temperatura resulta determinante para la mejora de la vida media de los materiales.

2) Estudio de la cinética de oxidación, del mecanismo de crecimiento y de la morfología de las capas de alúmina formadas sobre aleaciones MCrAlX, en los primeros periodos de oxidación y en un rango de temperaturas comprendido entre 800°-1200°C. Se determinará la influencia de la formación y transformación de fases metaestables en fase estable de la alúmina y la difusión a través de la capa de alúmina de elementos minoritarios presentes en la aleación, en función de la composición del metal.

3) Análisis de la formación y desarrollo de las tensiones residuales medias almacenadas en las capas de alúmina formadas en aleaciones tipo MCrAlX,

determinando la influencia de la composición y el espesor del metal y de las condiciones de oxidación. Las conclusiones obtenidas del análisis del estado de tensión en la capa de alúmina, servirán de guía para el análisis de la capa TGO en materiales tipo TBC.

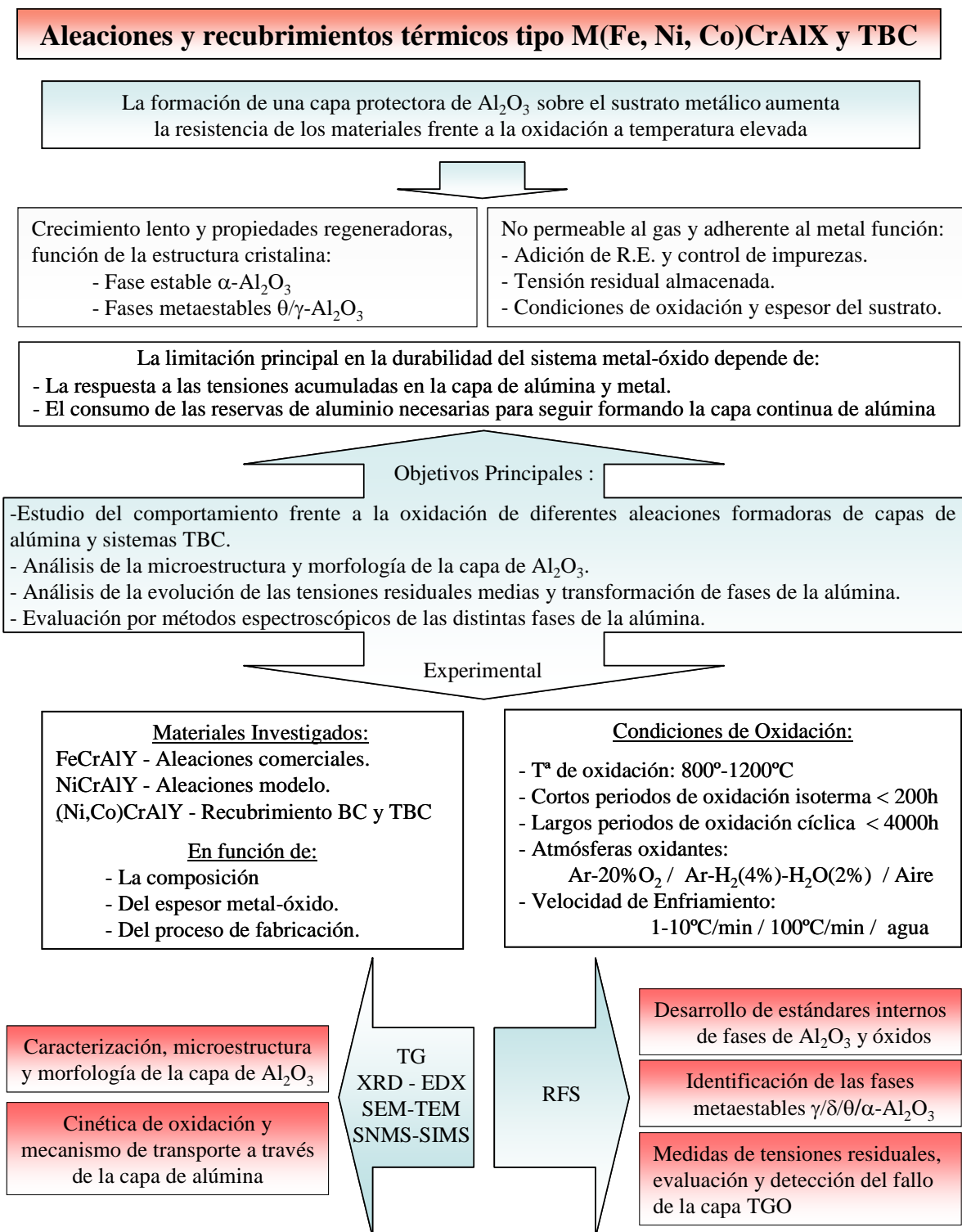
4) La posible aplicación de la técnica de espectroscopía de fluorescencia del rubí (RFS) en la comprensión de la formación y desarrollo de las capas de alúmina, será investigada durante el desarrollo de esta tesis doctoral. La capacidad de relacionar la cinética de oxidación, la composición de la capa de óxido, el análisis de las tensiones residuales y las deformaciones plásticas en una capa de alúmina, debe ser tenido en cuenta para el aumento de la durabilidad de estos materiales.

Los principales resultados obtenidos durante el desarrollo de esta investigación se han centrado en los primeros periodos de oxidación, donde la formación y crecimiento de la capa de alúmina ha resultado ser crítica para la integridad del sistema:

a) En rangos de temperatura comprendidos entre 800°-1200°C en aleaciones comerciales FeCrAlY, se ha determinado cómo la presencia de fases metaestables de la alúmina y la nucleación de grietas, pueden disminuir las tensiones residuales almacenadas en la capa de alúmina, dando lugar a un efecto beneficioso para la integridad de la aleación. La difusión de los elementos minoritarios presentes en la aleación (Ej. Y, Ti, Hf, Zr, y Mg) y la transformación de las fases metaestables en fase estable de la alúmina, modifican el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina, según la temperatura y el tiempo de oxidación.

b) La influencia en el cambio del mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina está relacionado con la evolución de los esfuerzos termomecánicos y las deformaciones plásticas entre la capa de alúmina y el metal. El comportamiento irregular en la evolución de la capa de alúmina, de composición heterogénea, impide un análisis independiente de los factores críticos de oxidación en sustratos (Ni, Co)CrAlX. En los sistemas TBC, compuestos por diferentes capas e interfases, los coeficientes de difusión de los elementos son de vital importancia para la integridad del sistema. La oxidación no selectiva y el desprendimiento de

parte del recubrimiento térmico en estos sustratos, indican el final de las características protectoras, hecho relacionado con la reducción del contenido de aluminio en la aleación y la energía almacenada en la capa de óxido. La introducción de la técnica RFS se presenta como una herramienta prometedora para el estudio fundamental y el análisis de capas de alúmina formadas en todo tipo de sustratos metálicos.



3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

El estudio de la formación, el desarrollo, la composición y las propiedades mecánicas de la capa de óxido se ha llevado a cabo en aleaciones base hierro y níquel. La selección de las condiciones de oxidación se ha realizado en función de la composición de la capa de óxido, en un rango de temperatura comprendido entre 700°-1200°C y el estudio del estado de tensión metal-alúmina en rangos de temperatura mayores de 1000°C. Además, se estudia la influencia de la atmósfera oxidante, de la velocidad de enfriamiento y del espesor de la muestra.

Las técnicas experimentales empleadas en el análisis de las muestras abarca el análisis por medio de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM y TEM respectivamente), difracción de rayos X y de electrones (XRD y EDX), espectroscopía de masas de electrones secundarios e iones (SNMS y SIMS) y el desarrollo del análisis por medio de espectroscopía de fluorescencia del rubí y Raman (RFS, RF)

3.1 SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

► Lotes de las aleaciones FeCrAlY

Las aleaciones base hierro seleccionadas para este estudio, conformadas por medio de un proceso de moldeo y laminación en caliente, son las aleaciones Aluchrom YHf; PM 2000 y PM 2Hf. Las dos últimas aleaciones están endurecidas por dispersión de óxidos (aleaciones ODS). La adición de los óxidos endurecedores (Ej. Y_2O_3) se realiza a través de un proceso de presión isostática en caliente (HIP), seguido del proceso de laminación en caliente y en frío. El análisis químico de cada lote, se realizó por medio de la técnica de Plasma Inducido Acoplado para Espectroscopía Óptica de Emisión (ICP-OES), según se indica en la tabla 2. El análisis cualitativo de la muestra se basa en las propiedades atómicas de los elementos para absorber la energía de un plasma inductivo y emitir una radiación específica. La proporcionalidad de la intensidad de la radiación emitida y la concentración de los elementos, proporciona los datos cuantitativos.

Tabla 2. Composición química de las aleaciones FeCrAlY estudiadas. La composición química detalla para cada lote se muestra en la Tabla 10.

Material	Composición (% en peso)	Lote
Aluchrom YHf (VDM)	Fe 20,5-21%Cr 5-6,5%Al 0,2-0,4%Y	HYH / HZG / JDB
PM 2000 (Plansee GmbH)	Fe18-20%Cr 5,5%Al 0,5%Y	JCT / CKW
PM 2Hf (Aleación modelo)	Fe 17,5%Cr 7%Al 0,15%Y	HZH

Las probetas para los experimentos de oxidación, se mecanizan con una dimensión estándar de 20x10 mm y, adicionalmente, se realiza una perforación de 1 mm de diámetro en un extremo para los experimentos termogavimétricos. La superficie y las esquinas de las probetas se desbastan con papel de SiC, disminuyendo la granulometría sucesivamente hasta un acabado de grano 1200. Seguidamente, la muestra es introducida en un baño ultrasónico en acetona, secada y limpiada en etanol. El acabado superficial no se aplica en los lotes con un espesor crítico $\leq 150 \mu\text{m}$.

► Lotes de las aleaciones NiCrAlY y recubrimiento (Ni, Co)CrAlY

Las aleaciones NiCrAlY estudiadas se producen por medio del proceso de fusión inducida en vacío y presión en caliente (VIM & HP), y se conforman en redondos de barras. La composición química de los lotes se muestra en la tabla 11, siendo idéntica la preparación de las muestras para los experimentos de oxidación que en el caso de aleaciones base hierro.

Tabla 3. Composición básica de los lotes de aleaciones NiCrAlY y recubrimientos CoNiCrAlY. La composición química detalla para cada lote se muestra en la Tabla 11.

Material	Composición (% en peso)	Lote
Aleación NiCrAlY	Ni 8.7%Cr 20%Al 0,4%Y	DCA
	Ni 26% Cr 7%Al 0,4%Y	DCB
Recubrimiento CoNiCrAlY	Ni 37%Co24%Cr10%Al0,6%Y	JRZ

El lote JRZ, consiste en un sustrato base níquel, conformada en forma de barra, obteniendo por mecanizado, muestras en forma de pastillas cilíndricas con un diámetro de 20 mm. A continuación, se eliminan los contaminantes

superficiales y se aplica un tratamiento con chorro de granalla cortante, “*Grit Blasting Process*”. El recubrimiento (Ni, Co)CrAlY se deposita por medio de un proceso de proyección térmica por plasma en vacío (VPS) y se realiza un tratamiento térmico a 1100°C en vacío durante dos horas.

► *Lotes de barreras térmicas TBC*

Los sistemas estudiados están compuestos por diferentes sustratos de superaleaciones base níquel, con diferentes composiciones en las capas de unión (Ni, Co)CrAlY depositadas por un proceso de proyección térmica por plasma. Por último, se deposita un recubrimiento del tipo $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ aplicado por medio de un proceso EB-PVD. La selección y estudio de los materiales de partida se divide en dos tipos como se muestra en la figura 27 y se indica en tabla 4.

Tabla 4. Lotes de muestras barreras térmicas investigadas

Suministrador / Lote	Superalación / Bond Coat	Material Inicial
M/s Siemens AG / JUW	PWA 1483 / Sicoat 2232	Barra estándar (5 cm Largo y $\phi = 1$ cm)
M/s Siemens AG / HLW	PWA 1483 / NiCoCrAlY+Pt	
Cromally N.Y. / KGS	PWA 1483 / SC 2453	álabe de turbina (8 cm x 2,5 cm x 2 cm)
M/s Siemens AG / KHZ	IN 738 / VPS 2464	Barras estándar (12 cm Largo y $\phi = 1$ cm)
M/s Siemens AG / JPT	IN 738 / NiCoCrAl(Re)	álabe de turbina (13,5 cm x 7,5 cm x 3,5 cm)

En la figura 27a se muestran las probetas provenientes de barras modelo TBC, mientras que en la figura 27b-c, se muestran los distintos tipos de álabes de turbina estudiados. Las probetas se obtuvieron por medio de un proceso de corte con agua a presión, evitando cualquier efecto perjudicial en el recubrimiento térmico. El tamaño de las probetas depende del material de partida. Las probetas de barras modelo tienen una longitud media de 30 mm y la dimensión de las probetas de álabes de turbina varía entre 30x15 mm y 30x30 mm. Las dimensiones de las probetas dependen de la posición y de la conformación inicial mostrada en las figuras 27b-c, dando lugar a una variación de la curvatura de ambas caras de cada probeta.

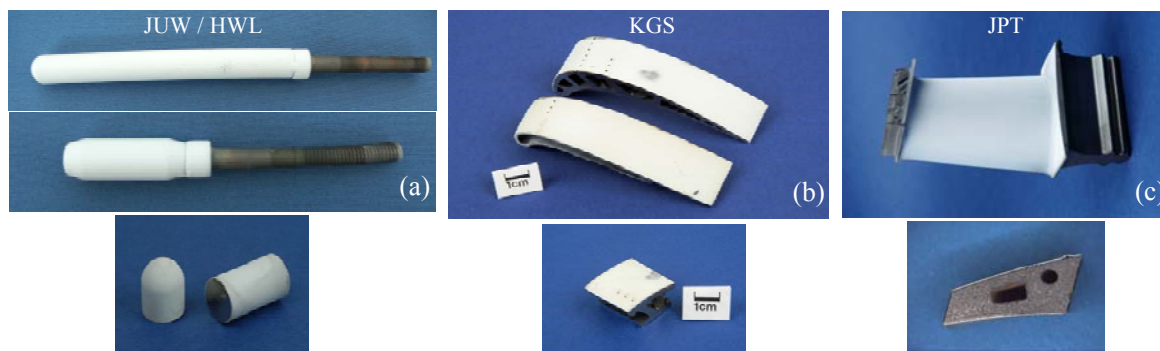


Figura 27. Conformación inicial de las muestras TBC y probetas obtenidas: **a)** Modelos de barras estándar TBC. **b) y c)** Modelos de álabe de turbina, el tamaño y la curvatura de las probetas está en función de la localización inicial en la muestra.

3.2 TERMOGAVIMETRÍA Y EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN

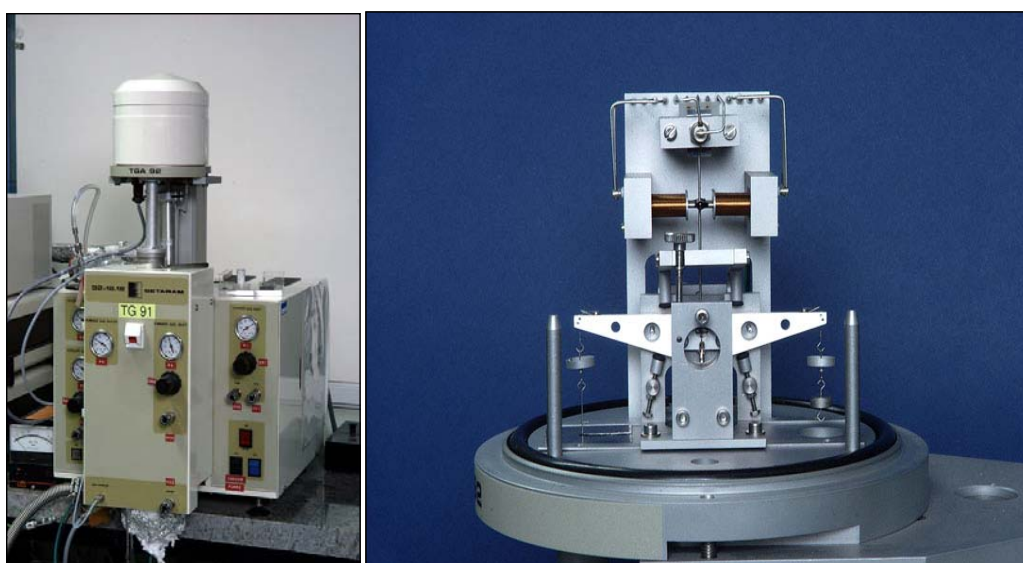
La cinética de oxidación isoterma y cíclica en las aleaciones base hierro, se determinó de por medio de experimentos de termogavimetría en microbalanzas SETARAM, figura 28. La ganancia de masa frente al tiempo de oxidación ($\text{g}\cdot\text{cm}^2$), se determinó en un rango de temperatura entre 800°C - 1200°C , en atmósferas oxidantes del tipo $\text{Ar}-20\%\text{O}_2$ y $\text{Ar}-4\%\text{H}_2-2\%\text{H}_2\text{O}$ y velocidad de enfriamiento entre 1 y $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los tiempos de exposición llegaron hasta 200 horas, reduciendo el empleo en tiempos cortos de oxidación debido al efecto Arquímedes. En la tabla 5 se detallan los experimentos de oxidación.

Los experimentos de oxidación isoterma se llevaron a cabo en hornos horizontales convencionales durante cortos periodos de oxidación y velocidades de enfriamiento elevadas, en un rango de temperatura comprendido entre 900°C - 1200°C . Varios estudios de oxidación se realizaron con cambio de los isótopos del oxígeno, es decir, en la primera etapa de oxidación se aplica aire sintético y tras evacuar el gas de la cámara se introduce aire enriquecido en ^{18}O , sin disminuir la temperatura de oxidación. El análisis por medio de la espectroscopía de masas de neutrones secundarios (SNMS), evaluara el análisis de la distribución de los isótopos del oxígeno a través del espesor de la capa de óxido.

Tabla 5. Condiciones de oxidación isoterma y cíclica en las aleaciones estudiadas.

Material	Tª	Ambiente oxidante				
		Ar-20%O ₂	Ar-4%H ₂ -2%H ₂ O	1ª Etapa: Ar- ¹⁶ O ₂ 2ª Etapa: Ar- ¹⁸ O ₂	Aire	Agua
FeCrAlY	800°C	3 - 72 h	-----	-----	2´ - 200 h	72 h
	900°C					
	1000°C					
	1100°C					
	1200°C	3 - 200 h		3h y 45 h		
NiCrAlY	900°C	45 h		Entre 1 - 48 h	1 - 10h	---
	1000°C					
	1100°C					
TBC	1000°C	-----			2 - 9000 h	---
	1100°C					
	1200°C					

Los experimentos de oxidación en los componentes de álabes de turbinas y muestras estandar TBC, se llevaron a cabo en diferentes condiciones de oxidación cíclica. Ciclos de 120 min a temperatura de oxidación y 15 min de enfriamiento en muestras modelo. En álabes de turbina, se emplearon ciclos de calentamiento de hasta 250 h y enfriamiento directo en aire, manteniendo la muestra a temperatura ambiente durante 24 horas y tras lo cual, se vuelve a comenzar otro ciclo. Este último tipo de oxidación (oxidación intermitente), se ha diseñado para poder analizar la muestra por medio de la técnica RFS para evaluar la integridad de la capa TGO.

**Figura 28.** Microbalanza SETARAM utilizada en los experimentos termogravimétricos.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO

El proceso de preparación de la sección de la muestra oxidada, conlleva el corte mecánico, la limpieza en un baño ultrasónico de acetona, la deposición de un recubrimiento de oro y, finalmente, deposición de níquel. La muestra se embute en una resina aplicando presión y temperatura y, posteriormente, se realiza el proceso de desbastado con el papel de SiC hasta un acabado de grado 1200 y se pule con pasta de diamante desde un grado de 6 μm hasta 1 μm . Por último, se aplica un pulido físico-químico en un baño conteniendo una fina suspensión de partículas de SiO_2 .

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de esta técnica se estudió la composición de la capa de óxido, el análisis de las diferentes fases de la alúmina, la medición de tensiones residuales en la capa de óxido, y la orientación preferente y textura del material base. Además, se obtuvieron los patrones de las fases de la alúmina utilizados como estándares de identificación para las técnicas espectroscópicas, según se muestra en la figura 29. Las medidas experimentales fueron realizadas por medio de un difractómetro de rotación de muestras, Siemens d5000, con los diferentes elementos de detección en intervalos 2ϕ (geometría Braga-Brentano), según el análisis Rietveldy acorde con los patrones índice de difracción JCPDS-ICDD (188 y 216).

La técnica empleada, se basa en la difracción de los rayos X incidentes de cierto ángulo de divergencia y la convergencia en una rejilla receptora hacia el detector. La divergencia y convergencia de la radiación se controla por medio de rejillas metálicas que permiten rangos angulares de 0,01 a 3°. El detector acoplado se desplaza circularmente alrededor de la muestra plana ubicada en el centro del instrumento, girando la muestra a la vez en torno a un eje normal al plano, manteniendo una relación rotacional 1:2 entre el detector y la muestra.

La consecución de medidas residuales de capas de óxido por medio de Difracción de Rayos X, está limitada experimentalmente por ciertas premisas. En primer lugar, el substrato y la superficie de la capa de óxido deben ser planas (no

se admite curvatura de la muestra o deformación plástica); en segundo lugar, se obtienen medidas promedio de tensiones residuales (áreas de tamaño analizadas alrededor de 1mm^2) sin posibilidad de microanálisis y, por último, el espesor mínimo de la capa de óxido debe ser superior de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (47-50).

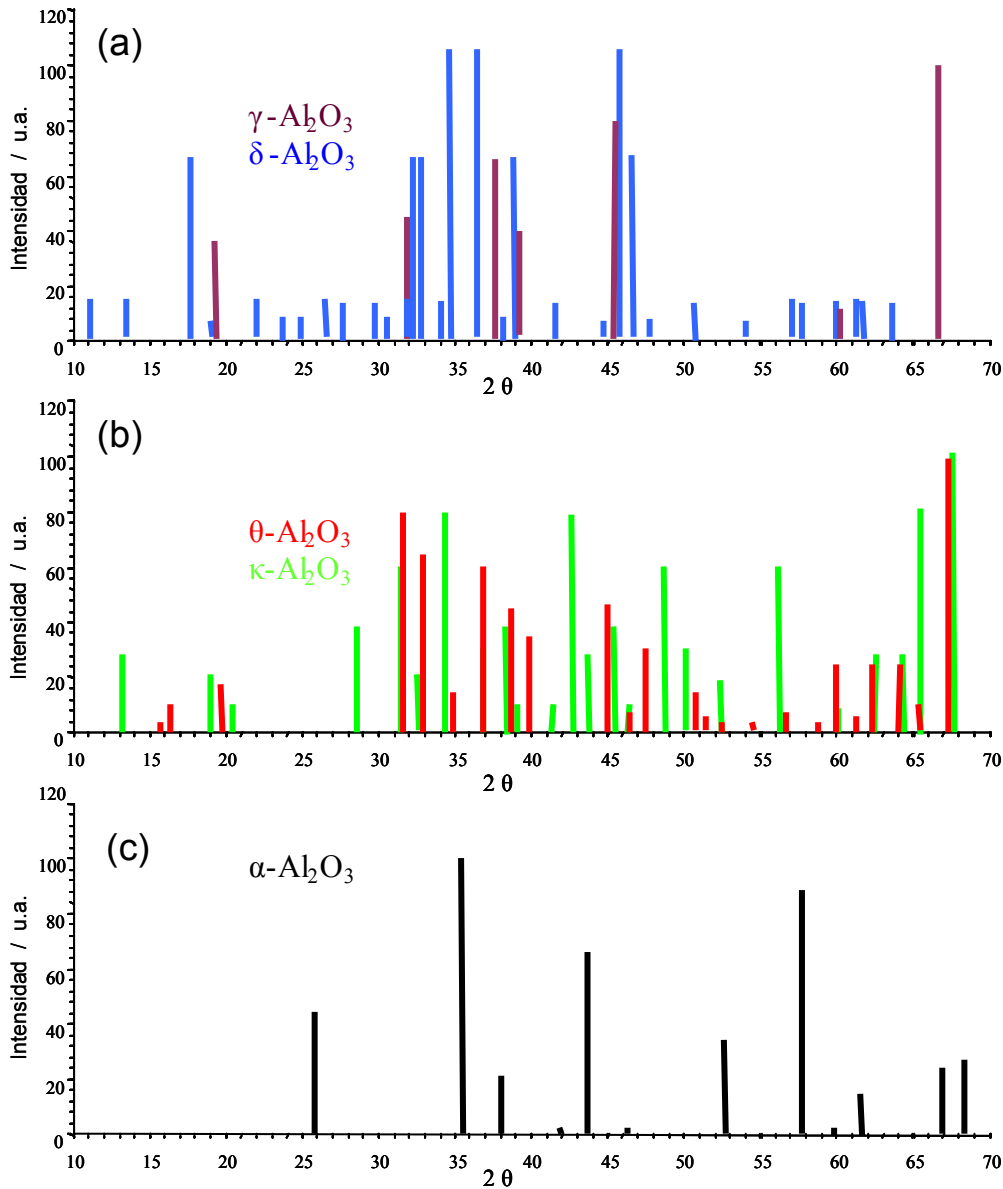


Figura 29. Patrón de difracción de rayos X de las fases de la alúmina: **a)** $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. **b)** $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. **c)** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Patrones índice XRD- JCPDS (ICDD) (216).

3.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX)

El estudio morfológico de la superficie del óxido, así como su composición y distribución, se realizó mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), LEO 1530-GEMINI. Este equipo incorpora un sistema de doble lente (objetivo), un cátodo de emisión de campo Schottky y un semiconductor Si(Li), añadiendo para el análisis de EDX, un detector HPGe y un cristal espectrométrico para microanálisis cuantitativos y cualitativos. Los rangos de emisión para magnificaciones de 20x hasta 500,000x están comprendidos en voltajes de 0,3-30 keV, siendo de 4 pA y 10 nA la corriente dirigida sobre la muestra.

Cuando un rayo incidente de electrones golpea una muestra, resultan desprendidos un fotón y un electrón, transmitiendo un conjunto de señales detectables y analizables, según se resume en la figura 30. Las más utilizadas para analizar un volumen de material son los Rayos X, los electrones secundarios y los electrones retro-dispersados, mientras que los electrones transmitidos son analizados en caso de las muestras preparadas especialmente para ello (capítulo 3.3.3).

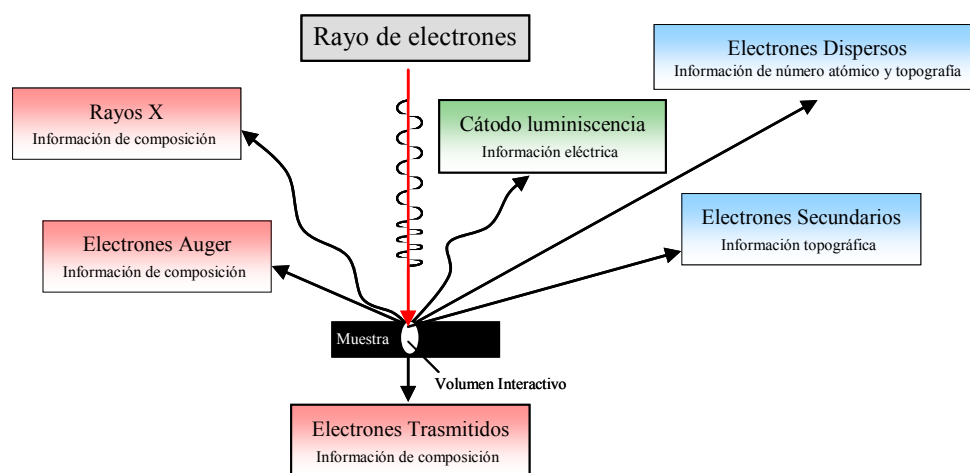


Figura 30. Representación de las posibles interacciones electrón-materia generadas por un rayo de electrones.

3.3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

El equipo de microscopio electrónico de transmisión utilizado es un Philips CM200, compuesto por un cátodo LaB₆ y un sistema de doble lente, con una resolución máxima de 0,23 nm a un voltaje de 200 kV. La preparación de las muestras para su examen se realizó por medio del método FIB (12). La aplicación de esta técnica en aleaciones base níquel, se ha utilizado como una técnica complementaria de micro análisis cristalográfico del tamaño, de la forma y del ordenamiento de los granos de óxidos y espinelas que forman la capa de alúmina.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE NEUTROS E IONES SECUNDARIOS (SNMS-SIMS)

El estudio de los mecanismos de crecimiento y transporte a través de la capa de óxido, se llevaron a cabo por medio de la técnica de espectroscopía de masas de neutrones secundarios, empleando un equipo Leybold AG tipo INA3 en modo de bombardeo directo.

Los experimentos de oxidación en dos etapas, analiza la distribución de los isótopos en la capa de óxido (¹⁶O y ¹⁸O), indicando el mecanismo de crecimiento y la composición en profundidad de la capa de óxido de la misma, incluso para espesores de la capa de alúmina menores a 2 μm (52, 53). La posibilidad de analizar la modificación en el mecanismo de transporte a través de las capas de alúmina en función del tiempo de oxidación, determina el estudio de la influencia de los elementos metálicos en el proceso de oxidación. La distribución de los isótopos en los experimentos de oxidación en dos etapas requiere el empleo de una mezcla de gas Ar-¹⁶O, formando la capa de “óxido inicial”, posteriormente la modificación a un gas enriquecido en ¹⁸O, forma una capa de “óxido nuevo”.

El principio básico de la técnica consiste en el bombardeo de la superficie de la muestra con un haz de iones de alta energía y el posterior análisis de los iones y los átomos desprendidos de la capa de óxido. Sólo una pequeña proporción de los elementos desprendidos están ionizados (técnica SIMS), generando un análisis cuantitativo más complejo. Si separamos el proceso de ionización del proceso de bombardeo, conseguimos partículas neutras a las

cuales se les aplica un proceso de post-ionización, simplificando el tratamiento matemático y aumentando la exactitud de la medida (técnica SNMS). La probabilidad de ionización para partículas desprendidas durante el proceso de bombardeo, puede variar entre 10^{-5} y 10^{-1} siendo neutras el resto de las partículas, con una variación de entre 90-99,99 %, denotando una menor variación en el flujo total y una mayor exactitud en la cuantificación de elementos usando análisis SNMS, que por medio de análisis SIMS. La erosión de la muestra por el haz de iones proporciona un perfil de profundidad de concentraciones de los elementos presentes en la capa de óxido (7).

La integración de las curvas de los perfiles de concentración sobre el espesor de la capa de óxido permite obtener la variación relativa de la composición frente al tiempo de oxidación. Los datos experimentales obtenidos, en función del tiempo de bombardeo, se tratan matemáticamente (202) para obtener la cuantificación de las medidas:

$$\frac{cX}{cFe} = \frac{IX \cdot RSFX}{IFe \cdot RSFFe} \Rightarrow RSFFe = 1 \quad \text{Ec. 33}$$

$$RSFX = \frac{IFe \cdot CX}{I \cdot CFe} \quad \text{Ec. 34}$$

$$\frac{RSFO_2 \cdot IO_2}{\sum RSFMe \cdot IMe} = 1,5 \Rightarrow \frac{1,5 \cdot \sum RSFMe \cdot IMe}{IO_2} = RSFO_2 \quad \text{Ec. 35}$$

Donde “ $RSFO_2$ ” y “ $RSFMe$ ” son el factor de sensibilidad relativa para el oxígeno y el metal, “ C ” es la concentración atómica de los elementos y “ $IMe - IO_2$ ”, es la intensidad iónica corregida. El tratamiento matemático presupone factores iguales de sensibilidad entre el óxido y metal, resultando válida esta premisa al ser la razón Al^{3+}/O^{2-} en el óxido, cercana a 2/3, correspondiente a una capa de alúmina pura. La cuantificación de los elementos presentes en la capa de óxido incluye hierro, níquel, cobalto, cromo, aluminio y los isótopos del oxígeno. El resto de los elementos como el itrio, titanio, magnesio, manganeso, zirconio y hafnio, se obtiene un valor cualitativo, al no existir factores exactos de sensibilidad para estos elementos minoritarios (54). La medida cualitativa de esos elementos

(< 0,5% en peso) no afecta significativamente a la cuantificación de los elementos mayoritarios (7, 55).

3.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DEL RUBÍ Y RAMAN (RFS, RS)

Las técnicas espectroscópicas analizan la luz dispersa, adsorbida y emitida por un material, según la composición química y la estructura molecular, al incidir sobre él un haz de luz monocromático. La detección de la dispersión inelástica del fotón incidente se estudia como la huella dactilar de la estructura atómica de cada molécula (56). Se trata de técnicas de análisis y caracterización de materiales que proporcionan información química, molecular y estructural del material, al emitir un espectro característico de cada estructura molecular.

Actualmente, las técnicas instrumentales no destructivas requieren una resolución elevada, una rapidez y sencillez de análisis experimental y de resultados (56). La aplicación del efecto Raman y de la fluorescencia del rubí en el estudio de materiales cerámicos, permite el análisis y caracterización de las capas de óxido. La Espectroscopía Raman y la fluorescencia del rubí se aplican como una técnica complementaria para la caracterización de los productos de oxidación comúnmente formados sobre aleaciones MCrAlY. La intensidad de las líneas espectroscópicas son directamente proporcionales a la densidad electrónica de un estado energético específico de las moléculas estimuladas. Éstas dependen de las propiedades geométricas como la forma, el tamaño y la orientación del grano, y de las propiedades ópticas, según los índices de refracción de la capa de óxido.

En la figura 31, se representa el fenómeno de la dispersión de energía producida entre una fuente de luz monocromática y una molécula, dando lugar al efecto Raman, publicado en 1928 (203). Los iones y los átomos están enlazados químicamente formando redes cristalinas, posibilitando ciertos movimientos vibracionales según los niveles de energía permitidos.

Durante el proceso de dispersión de la energía en la estructura cristalina del material, el campo eléctrico del fotón incidente distorsiona la nube electrónica alrededor del enlace atómico, produciendo el salto de algunos fotones a niveles

superiores de energía, promoviendo los estados vibracionales moleculares transitorios y la emisión de un fotón, para volver a los niveles de energía permitidos (204). La simetría molecular gobierna las frecuencias “normales” de vibración de los modos activos Raman, relacionados con el tipo de átomo, con las fuerzas de unión entre ellos y con su ordenamiento geométrico. El número, la intensidad y la separación de los picos espectrales resultantes del proceso inelástico, son iguales a las frecuencias de vibración de la molécula y únicos para cada molécula.

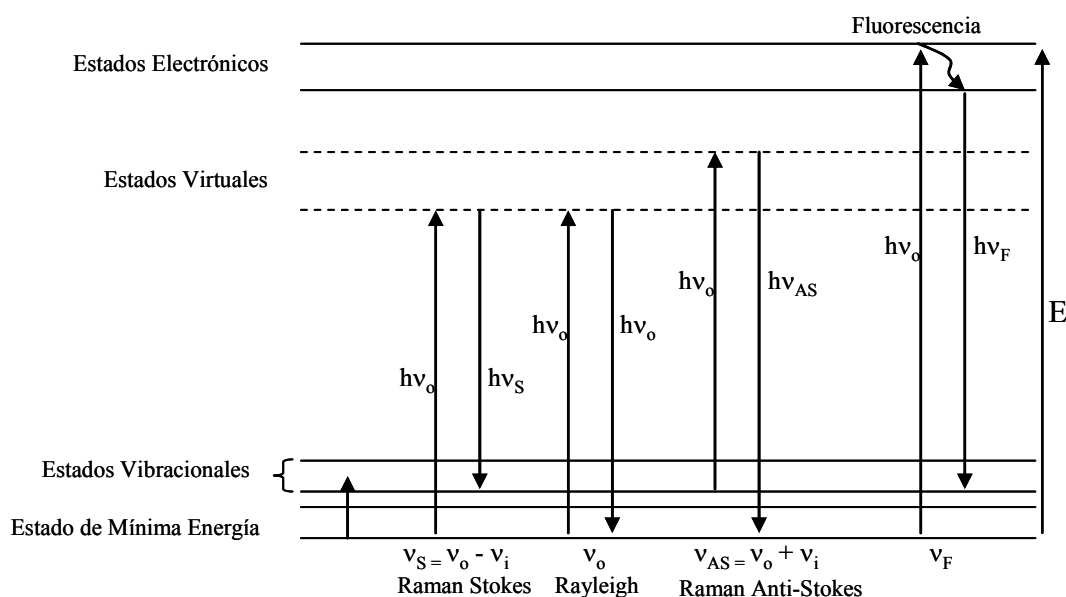


Figura 31. Representación de los niveles de energía generados durante la interacción de un material con una determinada energía de estimulación, “ $h\nu_0$ ”. Los procesos de interacción entre fotones y moléculas se relacionan con el cambio en la energía vibracional, “ $h\nu_i$ ”.

La mayoría de la energía emitida no transmite información al ocurrir en la misma frecuencia y longitud de onda que la fuente de excitación. Sin embargo, junto a la señal intensa producida por el proceso de dispersión elástica Rayleigh, se detecta débiles líneas espectrales a menores y mayores frecuencias de estimulación que la radiación Rayleigh, denominadas líneas Raman y características para cada material. La intensidad de las líneas Raman se reduce debido a la interacción de una pequeña porción de energía transferida al material y la estimulación de los modos vibracionales moleculares.

Al emitirse un fotón de menor frecuencia que la que tenía, se produce la transferencia de energía del fotón a la molécula, dando lugar al regreso de la molécula a un estado energético vibracional mayor que el que tenía inicialmente (líneas Raman Stokes). En cambio, si el fotón liberado exhibe mayor frecuencia que la inicial, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, denominadas líneas Raman Anti-Stokes. El espectro Raman se caracteriza, normalmente, por las líneas Raman Stokes, que resultan de mayor intensidad que las líneas Raman Anti-Stokes. El análisis de las líneas Raman Anti-Stokes se emplea cuando existe una fuerte emisión de fluorescencia, o el empleo de una fuente de estimulación alejada del dominio espectral de emisión de fluorescencia.

La presencia de trazas de impurezas, produce una intensa y una característica emisión de líneas de fluorescencia (86). La fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, aparece en otros óxidos como MgO , SrTiO_3 , MgSiO_4 , Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 y MgAl_2O_4 (99, 198, y 199). La fluorescencia es un proceso de emisión de energía de la radiación electromagnética absorbida por una molécula. La estimulación por medio de un rayo de luz de una molécula fluorescente provoca un salto electrónico a ciertos niveles superiores de energía, volviendo al estado fundamental de energía al liberar su exceso de energía en forma de fotones (figura 31). Una de las características de la fluorescencia es su sensibilidad elevada (varios órdenes de magnitud mayor que la espectroscopía de absorción) y la intensidad características espectral (58, 69 y 70).

La aplicación de un esfuerzo sobre una estructura cristalina, disminuye las distancias interatómicas de los átomos que forman la red y modifican la energía de los modos de vibración y la frecuencia de las líneas Raman y de fluorescencia (204). El análisis por métodos piezospectroscópicos, de las tensiones residuales almacenadas en la estructura cristalina de una capa de óxido, se puede determinar por la linealidad entre el salto de frecuencia de una determinada línea espectroscópica con el estado de tensión o esfuerzo introducido en la estructura cristalina. El empleo de este método en lugar de los espectros Raman, se determinó por la mayor intensidad de las líneas de emisión y la mayor linealidad entre el salto de frecuencia y la tensión aplicada.

3.4.1 ANÁLISIS EXPERIMENTAL POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA

La figura 32 muestra el laboratorio de espectroscopía, equipado con un triple espectrómetro LABRam Dilor HR 800 (Jobin Yvon-GmbH), un detector CCD, dos Láseres He-Neón y Argón, una cámara de temperatura Limkam THMS 600 y un microscopio óptico Olympus acoplado a una cámara y a una plataforma automatizada. Adicionalmente, se instaló un sistema de refrigeración para el láser Argón, un soporte estable y el equipo informático de control. La luz dispersa se recoge y se condensa por el mismo sistema óptico y se focaliza hacia el espectrómetro, que se registra en forma de espectro y se transforma por medio del detector en la señal digital, tratada finalmente con el programa LABCalc package Dilor.



Figura 32. Laboratorio de Espectroscopia Raman y Fluorescencia, Forchunzentrum Jülich, IWV-2 (Alemania).

El procedimiento experimental de análisis espectroscópico (figura 33), consiste en seleccionar una región de interés de la probeta por medio del microscopio óptico y focalizar el rayo láser en el punto o área de interés. La posibilidad de emplear diferentes longitudes de onda de emisión, amplía el espectro de emisión hacia zonas de mayor energía. El Láser Argón puede llegar a

un valor de potencia de 30 mW, mientras el Láser de He-Ne no supera un valor de 15mW. El análisis superficial de capas de óxido requiere valores menores de 6 mW mientras el estudio de la capa TGO en el caso de las barreras térmicas TBC necesita alrededor de 25 mW de potencia.

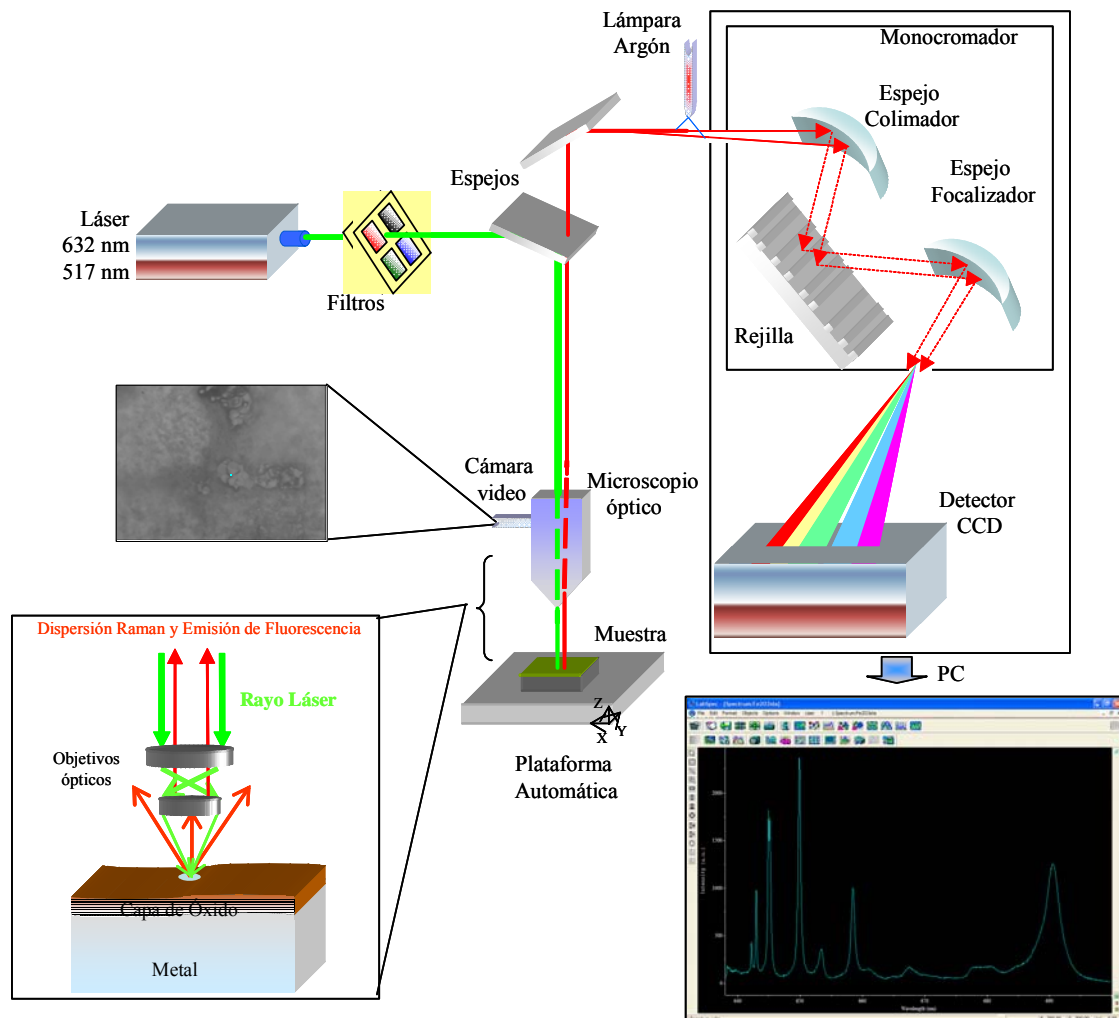


Figura 33. Diagrama esquemático de la configuración de los componentes del equipo Raman.

El rayo láser, en su camino hacia la muestra, atraviesa filtros de distinta transmitancia, un espejo dicróico y varios objetivos ópticos capaces de focalizar sobre la muestra la radiación de excitación y de recolectar la luz dispersa, junto a la señal emitida por un lámpara de Argón usada como calibración interna del equipo (longitud de onda de 14360 cm^{-1}). Por medio de los objetivos ópticos de 100x aumentos, se alcanza una resolución lateral de $2\text{ }\mu\text{m}$, además, la incorporación de un sistema focalizador automático permite el modo de análisis de

mapas de distribución. El micro-análisis con alta concentración del rayo láser, aporta una energía a la superficie del material 10^6 mayor que el aportado en macro-análisis, dando lugar a posibles errores de caracterización y de medida de propiedades mecánicas, según la composición de la capa de óxido.

La luz dispersa focalizada hacia el monocromador, pasa a través de una ranura y es colimada mediante un espejo cóncavo hacia la delgada ranura de difracción formada por un gran número de rendijas. En este punto, se dispersan los diferentes componentes de longitud de onda angularmente, logrando el espectro completo rotando la rejilla, dando lugar a un cambio continuo en la longitud de onda. El equipo dispone de dos rejillas intercambiables, de las que se utiliza la de mayor resolución espectral, de 1800 ranuras/mm (modo de pulso continuo, resolución de 1 cm^{-1}), al cubrir el rango de trabajo necesario. Finalmente, los fotones dispersados se aprecian mediante un detector CCD (condensadores MOS metal-óxido-semiconductor) y se convierten en una señal analógica. El CCD convierte los fotones en carga eléctrica que se acumula temporalmente para convertirla finalmente en cuentas por segundo, siendo amplificada, procesada y codificada digitalmente.

El análisis superficial de las probetas depende del estudio necesario en cada parte del programa de investigación, de la posibilidad de alcanzar una resolución aceptable y la posibilidad de realizar un análisis de los datos experimentales de cierta calidad. La caracterización superficial se llevó a cabo por puntos de medida aislados. Sin embargo, para el estudio de las tensiones residuales en capas de alúmina, se utilizó el modo de análisis en líneas donde cada muestra se analiza por seis líneas distribuidas sobre toda la superficie y consistentes en 14 puntos de medida separados según la resolución óptica empleada. Una tabla motorizada x-y posibilita el análisis en dos dimensiones de áreas, modo mapping, obteniéndose imagen semi-cuantitativa de la distribución de unos óxidos sobre la capa de alúmina. Esto posibilita obtener instantáneamente análisis puntuales de un área determinada, al resultar la resolución de cada punto independiente de los demás, aunque conjuntamente formen la imagen completa. Lo cual da lugar al análisis de posición e intensidad de cada punto del mapa.

Mediante un programa informático, se controla la adquisición de la señal, la calidad del espectro capturado, la selección de filtros, la calibración de la longitud de onda y los parámetros del monocromador. Las medidas experimentales se analizan mediante un programa informático que utiliza algoritmos ajustados por curvas (mezcla función Lorentzian-Gaussian, 170), para identificar la posición, la intensidad y la forma de los picos espectrales formados.

En la figura 34, se muestra un análisis de los espectros capturados en la superficie de una capa de alúmina formada sobre una aleación FeCrAlY oxidada a 1200°C. La imagen tomada a través del microscopio electrónico resulta una representación singular del área analizada y localizada a través del microscopio óptico, analizando el área singular y la capa de alúmina adyacente. Al ser la emisión de fluorescencia en la alúmina muy superior a la dispersión Raman en los óxidos, los parámetros de adquisición se incrementaron en la región espectral Raman (entre 14432-15700 cm^{-1}), en el orden de 20/1 (figura 34, flecha azul), para comparar intensidades con la región de emisión de las líneas R de la alúmina (frecuencias entre 14300-14500 cm^{-1}). La diferencia de intensidad relativa o ruido de fondo entre espectros está relacionada con la distinta intensidad de los fotones dispersos registrados.

El espectro negro se ha obtenido del punto de estudio 1, discriminando dos rangos espectrales: el espectro completo de la alúmina (14300 a 15000 cm^{-1}) y a las líneas Raman (14900 a 15900 cm^{-1}), limitados por la línea punteada vertical. El espectro azul obtenido del punto de medida 2, sólo muestra la región espectral Raman del óxido de hafnio. El espectro identificado del óxido de hafnio denota un salto de frecuencia de los picos y líneas Raman adicionales no identificadas por el espectro de referencia (líneas rojas). Probablemente, la dilución de iones en la red del óxido de hafnio provoca la aparición de las líneas Raman adicionales, justificando el salto de los picos Raman a posiciones de mayor número de onda. La alta energía empleada para analizar este óxido provoca la dispersión de fotones en un área mayor de la deseada, dando lugar a la dispersión de líneas espectrales adicionales, sugiriendo la presencia de espinela de AlHfO .

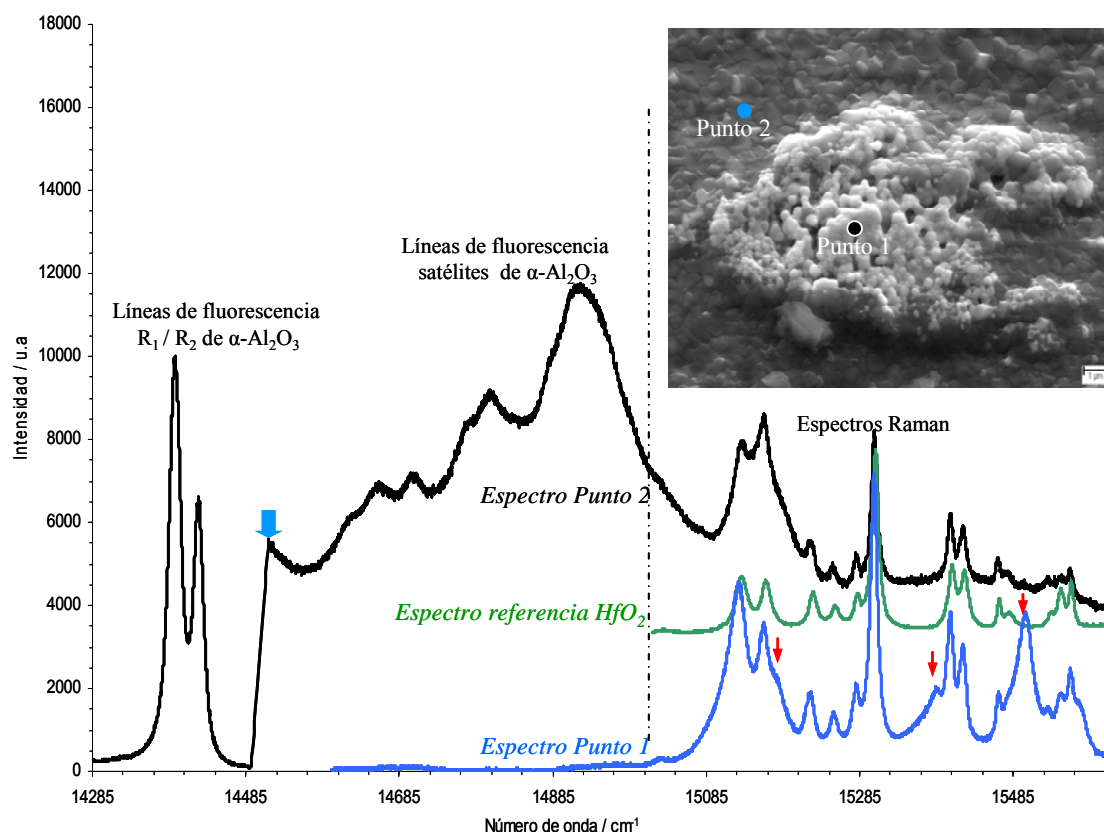


Figura 34. Caracterización de la capa de alúmina formada en la aleación FeCrAlY (lote HZH 1) oxidada a 1200°C durante 72 h en Ar-20%O₂. Se identifica una capa de alúmina homogénea (punto 2) junto a la formación localizada de óxidos de hafnio (punto 1).

En la Figura 35, se muestran los mapas de distribución de intensidad de un óxido embebido en la capa de alúmina formada sobre la aleación PM 2000. Antes de emplear este tipo de análisis superficial, se analizó y caracterizó el óxido como Hematita (Fe₂O₃) y se determinaron las intensidades, los rangos espectrales y los parámetros de adquisición, del efecto Raman y de Fluorescencia del rubí.

El mapa superior se corresponde con la intensidad de distribución de Fe₂O₃, localizado exclusivamente en el área coloreada de color rojo-verde, el área de color azul indica un valor de intensidad de 0 u.a. Los distintos niveles de energía de este mapa (color verde-rojo), están asociados a una concentración de granos elevada, a diferentes orientaciones cristalográficas en los granos hematita, o incluso a la formación de espinelas (Fe,Cr)₂O₃.

El mapa inferior corresponde a la distribución de intensidades de la capa de Al₂O₃ en la región espectral 14400-14450 cm⁻¹. El área de color negro indica la

ausencia de alúmina, debido a la localización del óxido de hierro, mientras que el color azul indica la relativa presencia de alúmina. El color verde representa el valor medio de la intensidad de la alúmina en la muestra. El color amarillo presenta áreas de máxima intensidad concentrada, probablemente situada en algún defecto superficial o una orientación particular de los granos superficiales de la alúmina.

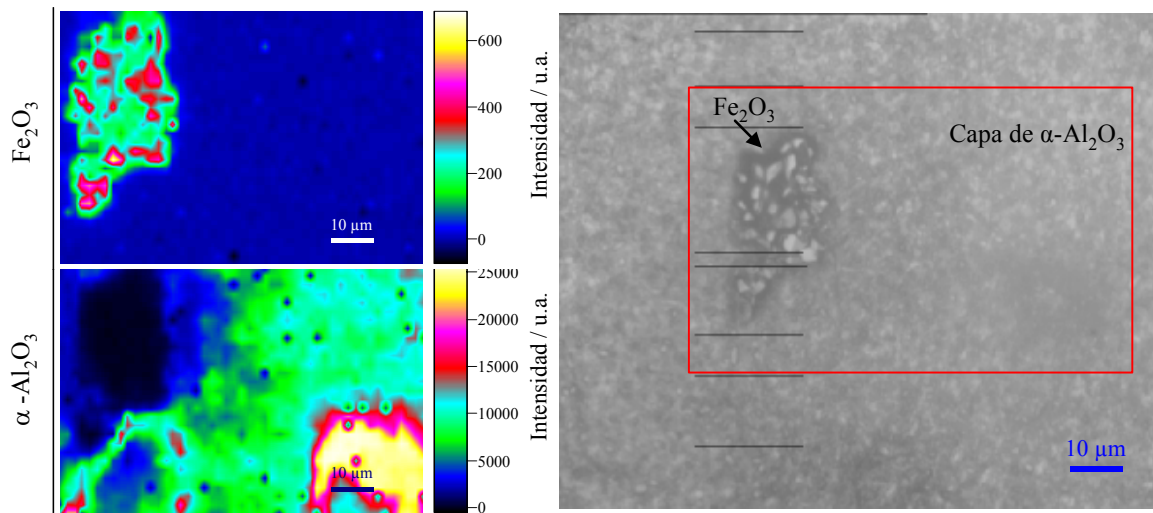


Figura 35. Análisis de la distribución de intensidad espectral del óxido de hierro y alúmina en la capa formada sobre la aleación PM 2000, a 1200°C durante 72h en Ar-20%O₂. El mapa superior muestra la localización de Fe₂O₃ (color rojo-verde) en la capa de α -Al₂O₃ (color azul), según la imagen óptica adjunta.

La presencia de un óxido distinto de los analizados, probablemente YAIO, reduce la emisión de las líneas espectrales de la alúmina, indicados puntualmente por los puntos azules dispersos. La diferencia en el rango de intensidades entre el espectro Raman y el espectro de Fluorescencia, produce una diferencia enorme en los rangos de intensidad emitida. Esto indica en el mapa de la alúmina, que el color azul muestra una capa de alúmina, de menor intensidad de emisión que el área adyacente de color verde. En cambio, en el mapa de distribución de Hematita, el color azul representa la ausencia completa de Hematita.

El análisis de los espectros de fluorescencia de la capa de alúmina genera información sobre el valor de la tensión residual almacenada, los gradientes de tensión a través del espesor de la capa de alúmina, sobre la distribución e identificación de las distintas fases de alúmina y óxidos y sobre la morfología de la capa superficial.

La resolución en profundidad es de particular importancia al examinar materiales transparentes o traslúcidos ya que su longitud de absorción es muy grande y se analiza el espesor completo. Las lentes ópticas del microscopio limitan la resolución de profundidad al limitar el ángulo sólido en la muestra, disminuyendo el tamaño de apertura numérica del objetivo. Según la calibración del equipo, el 90% de la fluorescencia recogida usando un iris de diámetro de 0,6 mm origina una profundidad de campo alrededor de 10 μm .

La metodología de análisis de la capa TGO formada en la intercara BC-YSZ resulta similar al presentado para el análisis de capas de óxido superficiales. En estos materiales, figura 36, la imposibilidad de focalizar el rayo láser en la superficie del óxido impide obtener resoluciones espaciales menores de 20 μm . A pesar de que el rayo láser se focaliza en la superficie del recubrimiento térmico, éste se dispersa dentro del grano de YSZ, transmitiéndose a través del grano columnar que actúa como guía hacia la capa TGO (192). Además, la baja sensibilidad de emisión de las capas TGO por la dispersión inherente en los límites de granos de YSZ y la porosidad elevada, obliga al empleo de mayores densidades de intensidad del láser por medio del láser Argón.

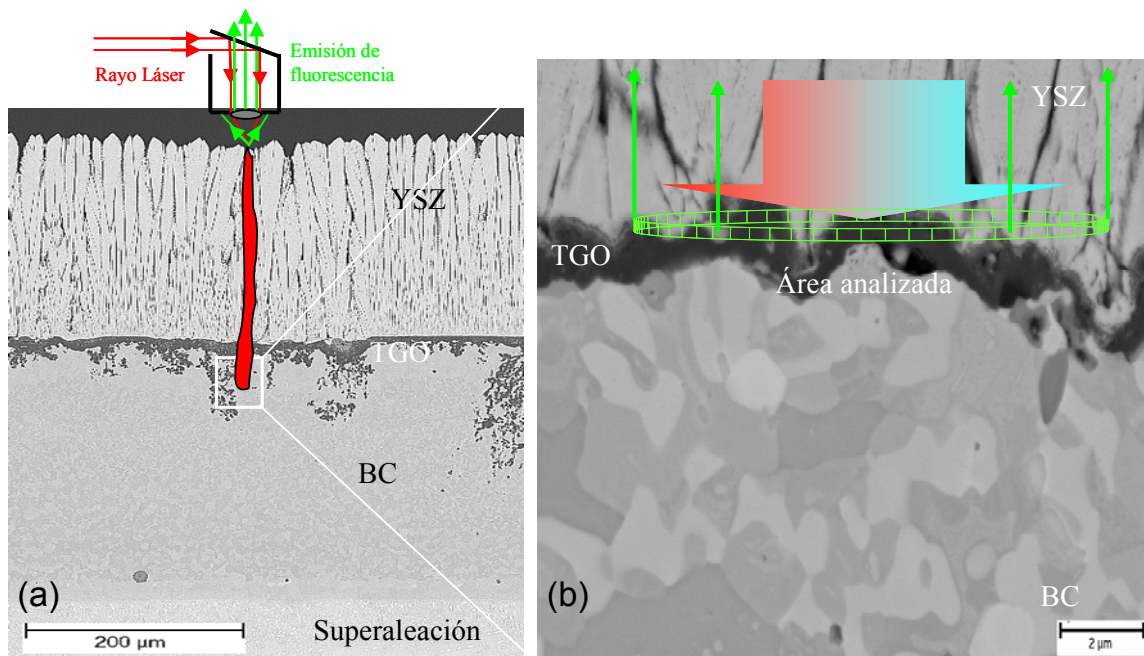


Figura 36. Representación esquemática de la excitación y captación de la emisión de fluorescencia de las líneas R de fluorescencia de la capa TGO bajo el recubrimiento térmico.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DEL RUBÍ

En los últimos años, se está sugiriendo el empleo de la emisión de fluorescencia del rubí como una técnica espectroscópica no destructiva de análisis, de caracterización y de evaluación del estado de las capas de alúmina (57, 191-195). La propia sensibilidad y resolución de las líneas R de fluorescencia del rubí, junto al desarrollo del microanálisis Raman, permite alcanzar una resolución lateral cercana a los 2 μm y todo el espesor de la capa de alúmina, con tiempos de adquisición y análisis reducidos (58, 69 y 70). Estas características no están al alcance del estudio por difracción de rayos X, ya que es necesario estudiar capas de óxido con superficies planas, de un espesor mínimo requerido de análisis y la imposibilidad de realizar medidas puntuales y una relativa complejidad técnica (61).

La naturaleza de la sustitución del ión cromo en una solución sólida continua en fases de Al_2O_3 , está permitida por la similitud de radio iónico entre el catión Cr^{3+} y el catión Al^{3+} , con una diferencia entre los radios iónicos inferior a 0,007nm. Además, la estructura tipo corindón es una estructura compacta sin contener ningún intersticio mayor que el radio iónico del cromo. La estructura cristalina formada muestra al octaedro de iones O^{2-} rodeando al catión Cr^{3+} , dando lugar a una distorsión y alargamiento estructural a lo largo de la diagonal del cuerpo. La presencia de trazas de Cr^{3+} , resulta suficiente para provocar la emisión de fluorescencia.

La emisión de fluorescencia en la estructura del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, da lugar a la estimulación fotónica y subsiguiente relajación energética del electrón excitado d^3 del ión Cr^{3+} sustituido por un ión Al^{3+} octaédrico, surgiendo las características líneas de fluorescencia R_1/R_2 (77, 79 y 186). Al excitar a un estado energético inestable, los electrones d^3 del ión Cr^{3+} se excitan a un estado inestable de energía, 2E (figura 37). La simetría del campo de cristal del hueco que ocupa el catión Cr^{3+} , permite el desdoblamiento del nivel de energía con una distancia constante (niveles 2A y E). Al liberarse la energía por la emisión de los fotones y volver al estado de mínima energía, surge la transición del doblete de líneas R_1 - R_2 de fluorescencia. En una estructura cristalina ideal corindón, las transiciones electrónicas 2A y E , corresponden a energías de excitación de 1.790 y

1.792 eV y longitudes de onda de 14402 y 14432 cm^{-1} (correspondientes con las líneas R_1/R_2 de la figura 38).

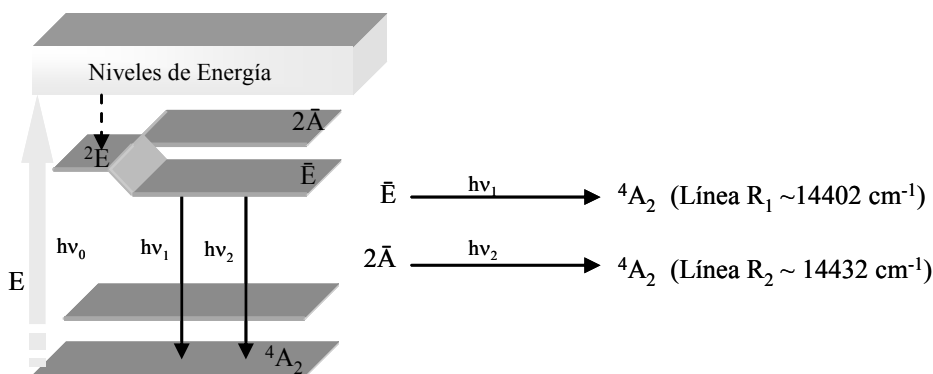


Figura 37. Diagrama de energía de las principales transiciones de emisión de fluorescencia del ión Cr^{3+} sustituido en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los electrones se excitan en un nivel de energía ^2E desdoblado en dos niveles de energía, que se relajan al estado inicial $^4\text{A}_2$, emitiendo el doblete de transición de las líneas de fluorescencia R_1 - R_2 .

La alúmina es un material de alto módulo elástico y de enlace químico fuerte, lo que da lugar a la emisión de fluorescencia de las líneas características del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por medio de un único fotón. De tal forma que la emisión de fluorescencia resulta en un espectro de líneas y picos de fluorescencia de intensidad y resolución elevada, extremadamente sensibles al medio iónico del cristal anfitrión, según indica la teoría del campo de ligando (65), dando lugar a una indicación directa del estado de tensión del cristal. La posición de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en alúmina depende de la temperatura, de la variación en las distancias interatómicas de la estructura y la posición de los cationes responsables de la fluorescencia en la red (61, 66).

En la figura 38, se muestra el espectro completo de la fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (espectro rojo). En ambos lados de las líneas R_1/R_2 , se observa la presencia de unas líneas características de intensidad y resolución débil, denominadas como líneas satélites de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las líneas N_1 , N_2 y $4F_1$ aparecen en un rango espectral comprendido entre 13700-14320 cm^{-1} y 14480-15200 cm^{-1} , las cuales están aumentadas en el espectro de color negro. Los fotones creados por la energía de vibración de las parejas Cr^{3+} - Cr^{3+} están localizadas en una variedad de vacantes intersticiales y de huecos de la

red de baja simetría, al poder situarse estos cationes en las posiciones tetragonales de la estructura del cristal (65, 85, 71-72).

Las líneas R aparecen a la misma longitud de onda en el espectro de absorción y emisión, en cambio, las líneas satélites aparecen en el espectro de emisión y en absorción del mismo estado electrónico del ión Cr^{3+} . En el espectro de emisión, la posición espectral resulta ser menos energética que las líneas R, debido a la menor interacción fotónica de las parejas $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$. La aparición de las líneas satélites puede encubrir la presencia de líneas Raman de menor intensidad de emisión.

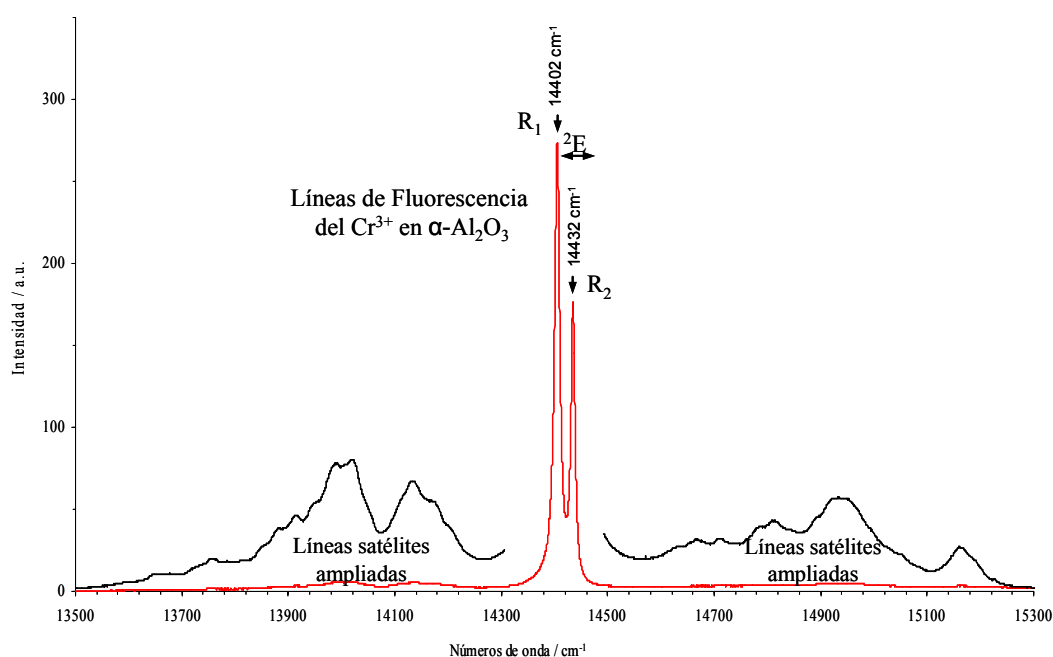


Figura 38. Líneas de emisión y absorción surgidas de impurezas de Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un cristal de Zafiro (0001) a temperatura ambiente. La intensidad de las líneas satélite de absorción y emisión, están remarcadas de las líneas R, debido a la diferencia en la intensidad de emisión.

La emisión de fluorescencia ocurre en otras estructuras cristalinas del óxido de aluminio, donde los iones Cr^{3+} sustituidos por iones Al^{3+} ocupan sitios de coordinación octaédrica o tetraédrica, exhibiendo diferencia suficiente en la simetría del entorno cristalográfico para obtener diferentes líneas de fluorescencia (127 y 128). Está científicamente reconocido que las fases metaestables de la alúmina $\gamma/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (24, 175, 179 y 181) conteniendo trazas de iones Cr^{3+} pueden ocupar las mismas posiciones cristalográficas pero en distinto ordenamiento y

coordinación, resultando en los espectros de Fluorescencia característicos de cada fase metaestables (57, 80, y 126). Como se ha indicado, los electrones d^3 del ión Cr^{3+} en $\alpha-Al_2O_3$ emite la pareja de líneas de fluorescencia R_1-R_2 a 14402 y 14432 cm^{-1} . En las estructuras metaestables de la alúmina, la distancia interatómica del octaedro formado por los iones Cr-O varía y además, se da la posibilidad de la ocupación del ión Cr^{3+} en las posiciones tetraédricas, dando lugar a las líneas de fluorescencia características para las estructuras más ordenadas, estudiadas en el capítulo 4.2.

3.4.2.1 EL EFECTO PIEZOSPECTROSCÓPICO

Los métodos Piezospectroscópicos están basados en el salto de frecuencia de los modos de vibración (Raman o Infrarrojo), o el salto en energía de una transición electrónica al aplicar un esfuerzo (31-32). L. Grabner describió por primera vez la relación entre el salto de frecuencia de las líneas de fluorescencia del rubí con el estado de tensión contenido en una estructura cristalina. Básicamente, la aplicación de un esfuerzo en un cristal de alúmina sintetizado con trazas de iones Cr^{3+} , produce un estado real de tensión que se puede comparar con el estado de tensión cero ideal para el mismo cristal de alúmina, efecto representado en la figura 39 y 40 (62). Por medio de una célula experimental de alta presión, se demostró que la presión aplicada en un cristal de rubí podía ser calibrada por medio del salto de frecuencia de las líneas de fluorescencia del rubí (63). Este salto es proporcional a los componentes hidrostáticos del campo de tensiones, en el caso particular en el cual las tensiones son referidas a sus principales ejes (64-66 y 196).

En la estructura del rubí, el catión cromo está rodeado por iones oxígeno que forman el octaedro distorsionado a lo largo de la dirección de la diagonal del cuerpo. Esta distorsión, causa una asimetría del campo de cristal electrostático, dando lugar al desdoblamiento del nivel energético observado por medio de las líneas de fluorescentes R_1/R_2 . Al aplicar un esfuerzo sobre la estructura cristalina de la molécula, la tensión producida perturba el campo cristalino alrededor del ión cromo y altera la energía de una transición electrónica relacionado con un salto sistemático en la posición de las líneas R.

En el caso de un monocristal sujeto a un campo homogéneo de esfuerzo sobre un volumen de prueba analizada, el salto en frecuencia de las líneas de fluorescencia viene dado por la relación tensorial:

$$\Delta\nu = \Pi_{ij} \sigma_{ij}^c \quad \text{Ec. 36}$$

Donde " Π_{ij} " es el componente " ij " del tensor piezospectroscópico, " $\Delta\nu$ " es la variación de frecuencia y " σ_{ij}^c " es el estado de tensión definido en las bases cristalográficas del cristal anfitrión. La tensión aplicada en la estructura cristalina, vendrá determinada por los componentes de la tensión en función de los ejes cristalográficos:

$$\sigma_{ij}^c = a_{ki} a_{lj} \sigma_{kl} \quad \text{Ec. 37}$$

Donde " a_{ij} ", es la matriz transformación que relaciona el estado de tensión aplicada, " σ_{ij}^c ", respecto a los ejes cristalográficos de la red, " σ_{kl} ". De esta forma, el salto de frecuencia de la línea de fluorescencia en un cristal luminiscente, orientado en un ángulo arbitrario e impuesto en un campo de esfuerzo homogéneo, viene dado por la siguiente relación tensorial:

$$\Delta\nu = \Pi_{ij} a_{ki} a_{lj} \sigma_{kl} \quad \text{Ec. 38}$$

Por tanto, la ecuación del estado de tensión debe ser descrita, satisfaciendo los seis posibles componentes independientes del tensor tensiones. El tensor piezospectroscópico es un parámetro específico del material que refleja la simetría de punto de un ión fluorescente en la red. J. He *et al.* (125) determinaron el coeficiente del tensor piezospectroscópico en el caso de un monocristal de rubí, de orientación específica y exhibiendo un estado de tensión a lo largo de cada eje principal, obteniendo el correspondiente salto piezospectroscópico. Según se indica en la tabla 6, los términos fuera de los ejes principales son muy pequeños comparados con los principales ejes, lo que simplifica el cálculo del tensor piezospectroscópico.

Tabla 6. Valores determinados experimentalmente de los coeficientes piezospectroscópicos para las líneas del rubí ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$) (125).

Línea	Π_{11}	Π_{22}	Π_{33}	$\Pi_{11} + \Pi_{22} + \Pi_{33}$
R ₁	2,56	3,50	1,53	7,59
R ₂	2,65	2,80	2,16	7,61

La simetría de punto del ión fluorescente debería excluir la determinación de todos los componentes independientes de tensión, asumiendo que los componentes fuera de la diagonal del tensor piezospectroscópico son cero, y que las componentes de la diagonal son simétricas sobre el eje-c, es decir $\Pi_{11} = \Pi_{22}$ (61). Por lo tanto, el tensor piezospectroscópico se simplifica en caso del ión cromo y en el caso particular en el que la tensión aplicada sea puramente hidrostática, se define el salto de frecuencia de las líneas de fluorescencia como

$$\Delta\nu = \Pi_a \sigma_{ii} + [\Pi_c - \Pi_a(a_{i3}a_{j3}\sigma_{ij})] \quad \text{Ec. 39}$$

En el caso de un material policristalino, la orientación de los granos individuales debe ser conocida, ya que como en el caso de la estructura cristalina de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa una anisotropía en el coeficiente de expansión térmica, efecto representado en la figura 39. El coeficiente de expansión térmica es mayor a lo largo del eje-c que a lo largo del eje-a, y, cada grano de alúmina, asimilará un estado de tensión a tracción a lo largo del eje-c y un estado de tensión a compresión en el plano basal (93). Los esfuerzos introducidos comprimen la estructura uniformemente, es decir, las distancias interatómicas decrecen por igual sin modificar los ángulos interatómicos (125, 197).

Los mecanismos de trasportes por difusión en los límites de grano bajo un estado de compresión, junto a los que se encuentran bajo un estado de tensión, permiten la disminución de la anisotropía por diferencia en el coeficiente de expansión térmica durante los periodos de enfriamiento, dando lugar a un estado de relajación de la tensión residual de toda la estructura. Este proceso implica la modificación de las dimensiones de los granos de alúmina por un proceso de difusión provocado por la diferencia en el potencial químico entre los propios

granos adyacentes, dando lugar a que los lados “C” y “T” estén bajo un estado de compresión y tensión respectivamente (93).

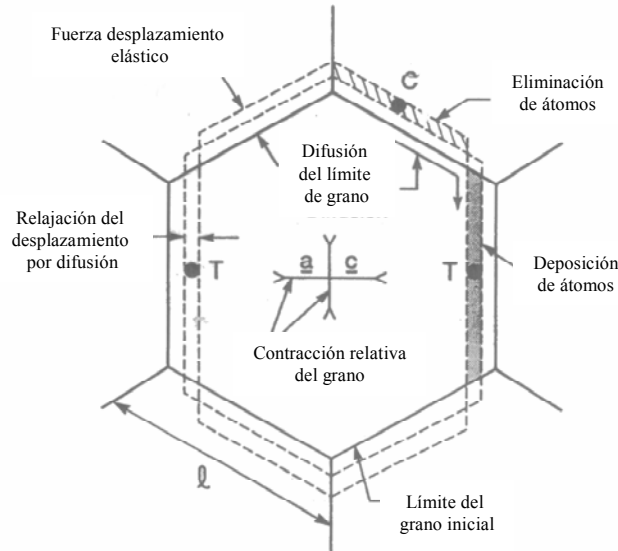


Figura 39. Representación de un grano de alúmina en un material policristalino, en condiciones de enfriamiento desde cierta temperatura. El efecto anisotrópico de la expansión térmica produce la difusión en los límites de grano bajo un estado de compresión y de tensión (Q. Ma *et al.*).

En las capas de alúmina generadas a elevada temperatura, la variación en la orientación de los granos de alúmina puede sugerir la aparición de procesos de relajación de tensiones en función de las propiedades elásticas de cada grano, de la orientación cristalográfica, del tamaño, de la forma y de la habilidad individual para relajar los estados de tensión (93). La orientación cristalográfica de cada grano individual de la capa de alúmina puede ser desestimada cuando el área analizada contenga un número de granos de alúmina con una orientación al azar.

3.4.2.2 CÁLCULO DE LAS TENSIONES RESIDUALES EN CAPAS DE Al_2O_3

El estudio de las capas de alúmina por medio de las técnicas espectroscópicas, analiza una fracción de volumen conteniendo una cantidad de granos suficiente para suponer una distribución aleatoria de orientaciones cristalográficas de los granos, simplificando la ecuación 39. El salto espectroscópico de la frecuencia de las líneas R de fluorescencia, en un volumen

analizado que contenga varios granos, se puede implicar mientras se cumpla matemáticamente con la primera variante del tensor de esfuerzo (61):

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{1}{3} \Pi_{ii} \sigma_{jj} \quad \text{Ec. 40}$$

Donde “ $\Delta \nu$ ”, es el cambio en la frecuencia de las líneas R de fluorescencia obtenidas experimentalmente, “ σ_{jj} ”, es la media de la tensión residual y “ Π_{ii} ”, es el tensor piezospectroscópico, indicadas en la tabla 6 (125).

Asumiendo que las intercaras metal-alúmina y alúmina-gas presentan una geometría plana y que no existe ninguna textura cristalográfica en particular, el estado de tensión se considera equi-biaxial, $\bar{\sigma}_{\text{en plano}} = \sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, y la tensión normal al substrato $\bar{\sigma}_{\text{normal}} = \sigma_{zz} = 0$, simplificándose la ecuación anterior,

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{2}{3} \Pi_{ii} \sigma \quad \text{Ec. 41}$$

Donde “ σ ”, es el valor medio de la tensión residual de la capa de alúmina obtenido por medio del análisis del salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La medida de la tensión residual a temperatura ambiente contempla el estado de tensión generada a temperatura de oxidación y a temperatura ambiente y la posible introducción de los procesos de relajación de tensiones. Los esfuerzos introducidos debido a la expansión térmica anisotrópica entre los granos adyacentes y constituyentes de la capa de alúmina, se acomodan y anulan entre ellos, sugiriendo un valor despreciable en el comportamiento mecánico de la capa de alúmina, alrededor de 0,1 GPa (93, 200 y 214).

Al aplicar un esfuerzo sobre la estructura cristalina, se produce una distorsión en el campo del cristal alrededor del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se modifican las distancias interatómicas de los átomos del octaedro. En la figura 40 se muestra la modificación de las transiciones energéticas $h\nu_1$ y $h\nu_2$, dando lugar a un salto de frecuencia, $\Delta \nu$, de las líneas R de fluorescencia al reducirse la simetría del campo de cristal. La frecuencia de las líneas R de fluorescencia de un cristal ideal de rubí, en el que no existe ninguna perturbación externa sobre la estructura (espectro y

estructura de la red cristalina en color rojo), se compara con la frecuencia de las líneas R emitidas por una capa de alúmina bajo un estado de compresión (espectro negro). Finalmente, la ecuación 41, consigue relacionar el aumento de frecuencia en la posición de las líneas R con la tensión acumulada en la estructura, por medio del coeficiente espectroscópico de cada línea.

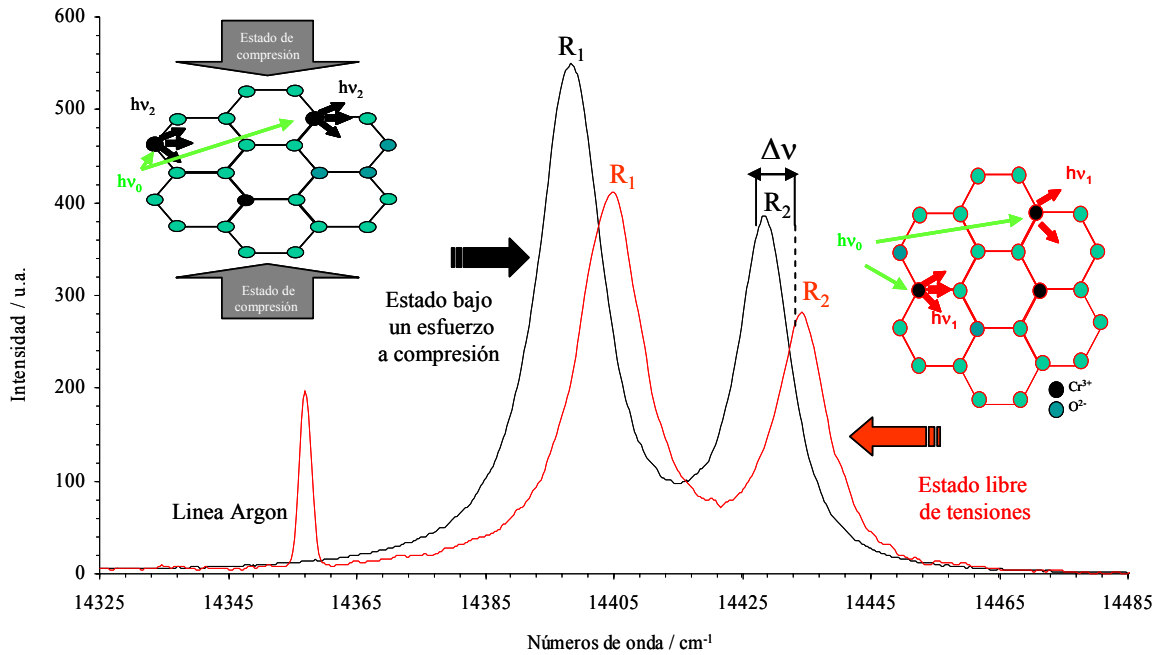


Figura 40. Representación de la modificación de la energía de emisión de las líneas R de fluorescencia, $\Delta\nu$, de una capa de alúmina (espectro negro) respecto al estado ideal libre de tensiones, obtenido de un monocristal de zafiro (0001) (espectro rojo).

El salto en frecuencia de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, depende débilmente de la temperatura y de la concentración local del ión cromo, teniendo en cuenta que cada contribución a la variación en el salto de frecuencia es (68 y 125),

$$\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{stress}} + \Delta\nu_{\text{temp}} + \Delta\nu_{\text{conc}} \quad \text{Ec. 41}$$

El débil efecto inducido por la temperatura en el salto de frecuencia, se describe por un factor escalar $\Delta\nu_{\text{temp}} = \beta(T)T$, donde el cambio de temperatura se ve afectado en $\pm 0,14 \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$ (99 y 125). La monitorización de la temperatura durante el desarrollo experimental y el empleo de filtros de diferente transmitancia,

evitando la excesiva absorción de energía en la muestra por el rayo láser, elimina cualquier efecto de la temperatura en la medida del salto de frecuencia de las líneas de fluorescencia R. La influencia de la concentración del ión cromo en el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia, es una indicación lineal directa de la tensión introducida en la estructura cristalina (205):

$$A_v = 0,99 \cdot C_m \quad \text{Ec. 42}$$

El salto de frecuencia debido a tensiones residuales generadas en la capa de óxido es varios órdenes de magnitud superior a la contribución de la temperatura, la concentración de iones cromo y la anisotropía entre granos.

3.4.2.3 MODELO Y CÁLCULO MATEMÁTICO

El análisis matemático de las tensiones residuales se llevó a cabo por medio del cálculo analítico y por medio del método de elemento finitos (FEM), empleando el programa ANSYS® Rev. 6.1 (117). Las propiedades de termofluencia de cada sustrato fueron ajustados en la mayor medida y, en el caso del óxido de aluminio, según el sistema estudiado, se considera bajo un comportamiento elástico y con una cierta tendencia a la fluencia. El espesor de la capa de óxido introducido en la simulación, se ha obtenido del análisis metalográfico de la sección transversal de las probetas oxidadas. Además, se obtuvieron determinados valores de las medidas experimentales de ganancia de masa, teniendo en cuenta que para una capa pura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, una variación de masa de $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ corresponde a un espesor de la capa de alúmina de $5,3 \mu\text{m}$.

El modelo analítico propuesto contempla la iniciación y la posible relajación del estado de tensión durante el periodo de enfriamiento desde la temperatura de oxidación. En el modelo se han aplicado pequeños incrementos de disminución de la temperatura, figura 41, asumiendo un estado libre de tensiones a la temperatura de oxidación (31). Además, se tuvieron en cuenta las suposiciones siguientes:

- (i) La geometría de la muestra se considera completamente plana, sin ningún tipo de rugosidad superficial o en las posibles intercaras.

(ii) El espesor de la capa de óxido es el mismo en las dos caras de la muestra.

La situación de tensión en el sistema capa de óxido-metal durante el enfriamiento puede describirse como se muestra en la figura 41.

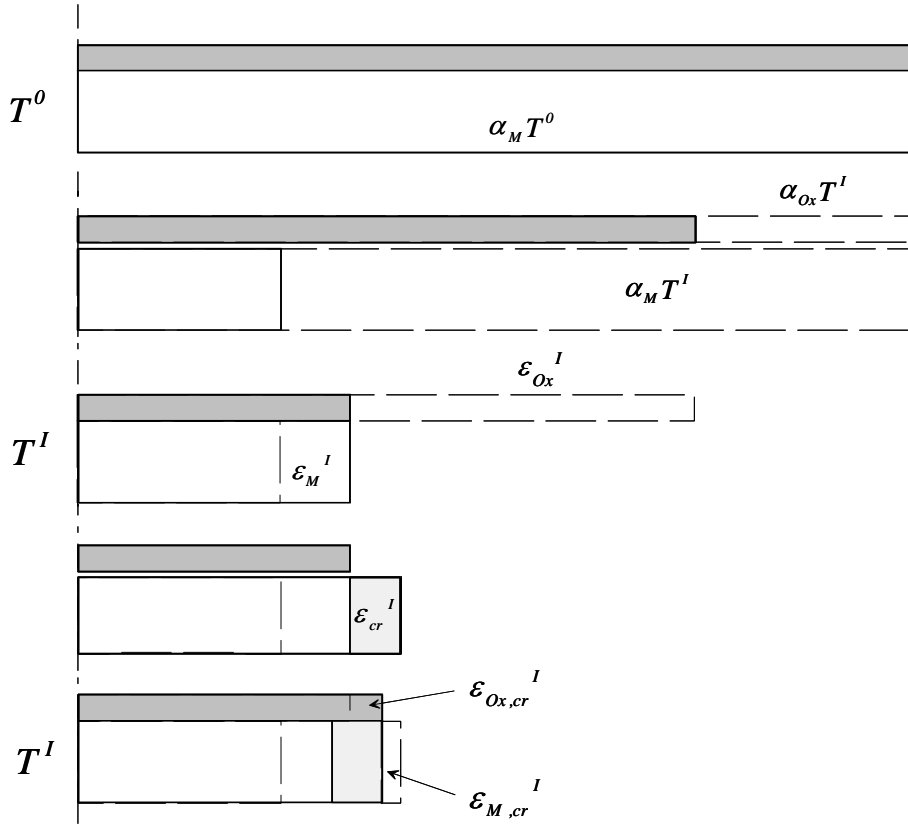


Figura 41. Simulación de los estados de tensión, paso a paso, en el sistema capa de óxido-metal durante el periodo de enfriamiento.

La primera situación elástica contemplada durante el periodo de enfriamiento, se debe a las diferencias en el coeficiente de expansión térmica del metal y la capa de óxido (36). Asumiendo que el óxido crece libre de tensiones, tenemos una situación inicial reflejada por la temperatura de oxidación " T^0 " y un estado de esfuerzo inicial total " ϵ_T^0 " del sistema óxido-metal:

$$\epsilon_T^0 = \alpha_M T^0 \quad \text{Ec. 43}$$

Donde " α " es el coeficiente de expansión térmica y los subíndices " Ox " y " M " están referidos a la capa de alúmina y el metal, respectivamente. En el primer

periodo de enfriamiento, la simulación contempla un estado de separación entre la capa de óxido del metal. Según disminuye la temperatura a un estado “ T^I ”, el metal y la capa de óxido se contraen según las propiedades de termo-fluencia, forzando a la capa de óxido y al metal a su estado inicial,

$$\varepsilon_T^I = \alpha_M T^0 + \alpha_M \Delta T^I + \varepsilon_M^I = \alpha_M T^0 + \alpha_{Ox} \Delta T^I + \varepsilon_{Ox}^I \quad \text{Ec. 44}$$

Donde “ ε_{Ox}^I ” y “ ε_M^I ” indican el esfuerzo termo-elástico generado y “ ΔT ” el decrecimiento de la temperatura, y expresando la ecuación 43 y 44 en función de los espesores de la capa de óxido/metal y del Módulo de Young,

$$R^I = \frac{E_{Ox}^I 2d_{Ox} (1 - \nu_M)}{E_M^I h_M (1 - \nu_{Ox})} \quad \text{Ec. 45}$$

Donde “ d_{Ox} ” es el espesor de la capa de óxido contemplando ambas caras de la muestra, “ h_M ” es el espesor total del metal, “ E ” es el módulo de Young, y “ ν ” es el Coeficiente de Poisson.

En el primer periodo de enfriamiento, el esfuerzo elástico en el óxido se puede deducir como,

$$\varepsilon_{Ox}^I = \frac{(\alpha_M - \alpha_{Ox}) \Delta T^I}{(1 + R^I)} \quad \text{Ec. 46}$$

En el segundo paso, después de la separación virtual del óxido del metal y, cumpliendo la posibilidad de difusión a una temperatura T^I , el actual estado de tensión “ σ_M^I ” en el metal se puede indicar como,

$$\sigma_M^I = \varepsilon_M^I \frac{E_M^I}{(1 - \nu_M)} \quad \text{Ec. 47}$$

En los sucesivos pasos, tendremos la ecuación específica, según indica la ecuación 47 y 46 en función de la ecuación 44:

$$\sigma_M^I = -\frac{R^I}{(1+R^I)} \frac{E_M^I}{(1-\nu_M)} (\alpha_M - \alpha_{Ox}) \Delta T^I \quad \text{Ec. 48}$$

El esfuerzo de difusión en el metal “ ε_{cr}^I ”, se deriva usando la ley de Norton para el cálculo de la fluencia, suponiendo un estado de fluencia estacionaria:

$$\varepsilon_{cr} = A^{\circ} e^{\left(\frac{-Q}{RT^I}\right)} (\sigma_M)^n t \quad \text{Ec. 49}$$

En la cual “ A° ” es la constante de fluencia, “ Q ” es la energía de activación, “ n ” el exponente de fluencia, “ R ” es la constante de los gases ($R=8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) y “ t ” el tiempo derivado por el incremento del paso de enfriamiento dividido por la velocidad de enfriamiento. En los siguientes pasos de enfriamiento se repite la situación de los esfuerzos introducidos en la capa de óxido-metal para mantener la igualdad longitudinal. Se obtiene la ecuación final de esfuerzos en el óxido expresada como,

$$(\varepsilon_{Ox}^I + \varepsilon_{Ox,cr}^I) = \frac{(\alpha_M - \alpha_{Ox}) \Delta T^I + \varepsilon_{cr}^I}{(1+R^I)} \quad \text{Ec. 50}$$

Aquí, “ $\varepsilon_{M,cr}^I$ ” y “ $\varepsilon_{Ox,cr}^I$ ” indican el esfuerzo mecánico introducido en la capa de óxido y en el metal durante la contracción del sustrato según la propiedad de termo-fluencia del metal. El estado de tensión residual después del proceso de enfriamiento a T^I , se indica como:

$$\sigma_{Ox}^I = \frac{E_{Ox}^I}{1-\nu_{Ox}} (\varepsilon_{Ox}^I + \varepsilon_{Ox,cr}^I) \quad \text{Ec. 51}$$

Todas las ecuaciones presentadas hasta el momento, son válidas para un periodo de disminución de enfriamiento simple y considerando un estado libre de tensiones a la temperatura de oxidación. Para el segundo y los sucesivos periodos de enfriamiento, la suposición no será válida, indicado en los cálculos elásticos y según la referencia 62. El esfuerzo termo-elástico generado en el segundo y sucesivos periodos de enfriamiento, están determinados por la diferencia de

expansión térmica entre la capa de óxido-metal y por el esfuerzo de fluencia introducido en el segundo periodo. En caso de periodos de enfriamientos en aire, la razón del enfriamiento fue arbitrariamente fijada a 600 K/min y se asumió que el enfriamiento en agua representaba el caso elástico ideal.

Las propiedades termo-mecánicas para varios tipos de sustratos y óxidos se muestran en la tabla 7. El Coeficiente de Poisson fue fijado para ser independiente de la temperatura y se asume que el módulo de Young decrece linealmente con la temperatura:

$$E(T) = E(293\text{ K}) - \frac{dE}{dT}(T - 293) \quad \text{Ec. 52}$$

Básicamente, los datos de las propiedades termo-elásticas fueron extraídos de la literatura y de los datos de fabricación (46, 47). Los datos de expansión térmica de las aleaciones se determinaron por las propias medidas experimentales con dilatómetros convencionales en los laboratorios del centro de investigación IWW-2, Fz Juelich.

Tabla 7. Propiedades termo-mecánicas del metal y de la capa de óxido, obtenidas de la bibliografía y de las hojas de datos de los fabricantes (5, 88).

PROPIEDADES TERMO-MECÁNICAS					
PROPIEDADES	DENOMINACIÓN	UNIDAD	MATERIAL		
			ALUCHROM YHf	PM 2000	Al ₂ O ₃
Coeficiente de Poisson	N		3,33	3,33	0,25
Módulo de Young	E(293 K)	GPa	210	178	379
	dE/dT	GPaK ⁻¹	0,09	0,09	0,05
Expansión Térmica	Co	K ⁻¹	8,15E-6	1,15E-5	6,13E ⁻⁶
	C ₁	K ⁻²	4,9E-9	-1,13E-9	2,17E ⁻⁹
	C ₂	K ⁻³	4,5E-13	3,15E-12	-2,89E ⁻¹³
Constante de fluencia	A ^o	s ⁻¹	1,29E-17		
Exponente de Fluencia	N		3,68		
Energía de Activación	Q	kJ mol ⁻¹	3,25		

En el caso del cálculo para las aleaciones ODS, la descripción exacta de las propiedades de difusión según la Ley de Norton, está influenciada por la dependencia de la tensión introducida por cada tipo de óxido presente en la capa de óxido (aluminio, ítrio y titanio principalmente) (87). Para el tratamiento matemático de estas aleaciones, se ha considerado un comportamiento elástico, asumiendo la posible desviación en los resultados y valorando durante el estudio de los datos, la influencia de esta premisa.

***4. PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN Y
ANÁLISIS DE ESTÁNDARES ESPECTROSCÓPICOS***

4. PROCEDIMIENTO DE VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE ESTÁNDARES ESPECTROSCÓPICOS

La presencia de trazas de iones de transición Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestra una sensibilidad elevada frente a la variación del campo de cristal de la estructura cristalina, es decir, indica el estado del entorno cristalino. Aplicando una fuente de energía adecuada sobre la superficie de este material, se puede obtener información y producir una modificación superficial debido a la sensibilidad térmica del retículo cristalino de este material. Aplicaciones comunes pueden resumirse en la variación en la densidad del material policristalino por la eliminación de la porosidad, el aumento de la calidad superficial por supresión de la rugosidad y presencia de fases metaestables y el control de la calidad de los recubrimientos protectores tipo barreras térmicas.

En este capítulo, se analiza la dependencia entre el estado de la estructura cristalina (ordenamiento, porosidad y estado de tensión) con la variación de la intensidad, la posición y la forma de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} sustituido en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para este propósito, se tiene en cuenta el análisis de ajuste de los picos de las líneas R, la identificación de las líneas de fluorescencia según la fase de la alúmina y el desarrollo de los estándares de caracterización internos de óxidos.

Los resultados obtenidos han sido comparados con la literatura existente (16, 17, 20, 68, 125,167 y 189-194), partiendo de las mismas premisas fundamentales para la aplicación del análisis espectroscópico:

- El incremento de las especies fluorescentes aumenta la intensidad de las líneas R_1/R_2 del ión Cr^{3+} sustituido en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- El aumento de la ocupación de ión Cr^{3+} en un entorno de oxígenos coordinados en simetría octaédrica decrece la porosidad e incrementa la concentración volumétrica de iones Cr^{3+} y la intensidad de emisión de fluorescencia.

La porosidad actúa como centros de difracción durante la estimulación energética, dando lugar a una disminución de la transmisión y la profundidad. La disminución de las estructuras altamente desordenadas, como las fases

metaestables tipo $\gamma/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta en un aumento de la estructura octaédrica ordenada tipo fases $\alpha/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en el aumento de los posibles centros accesibles para iones Cr^{3+} en posiciones Al-O_6 .

4.1 ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE AJUSTE DE LAS LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA

El análisis espectral de las líneas de fluorescencia del ión Cr^{3+} sustituido en fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene lugar en el rango de emisión comprendido entre 14350-14470 cm^{-1} , centrándose en la evaluación de las líneas R de fluorescencia indicadas anteriormente en la figura 38. La interpretación de la intensidad y la forma de las líneas satélite de fluorescencia han sido desestimadas en ciertos casos, debido a la intensidad de emisión reducida en las muestras TBC o en capas de óxidos mixtas y por la aparición de líneas Raman u otras líneas de fluorescencia en la misma región espectral.

El estudio de los parámetros que influyen en la sensibilidad de las líneas R de fluorescencia incluyen el salto de frecuencia, la posición, la forma, la anchura del espectro a la mitad del valor máximo ("*full weight half maximum*", FWHM), la separación y la razón de intensidades entre picos, son utilizados para el análisis del estado de tensión e integridad de la capa de alúmina (74). En la figura 42 se muestra la región espectral de emisión de las líneas R de fluorescencia y los parámetros de ajuste de picos de un cristal de Zafiro, orientado a 0001 según el método Czocharalski. Los parámetros de ajuste de picos, mostrados en la tabla 8, fueron analizados en cristales representativos de un estado de referencia ideal de la estructura, monocristales de rubí y zafiro orientado a (1210) y (0001), con un contenido de Cr^{3+} alrededor 0,05% en peso. Además, los resultados se compararon con los valores obtenidos de una capa de alúmina desprendida de la superficie de una aleación FeCrAl (lote HDY). La oxidación isoterma durante unas pocas horas a 1200°C en este tipo de aleaciones produce la separación y desprendimiento total de la capa de alúmina, suponiéndose en un estado libre de tensiones residuales. Las medidas experimentales se analizan por medio de un programa informático basado en algoritmos ajustados por curvas mezcla de función Lorentziana-Gaussiana, para el análisis de los parámetros descritos (170).

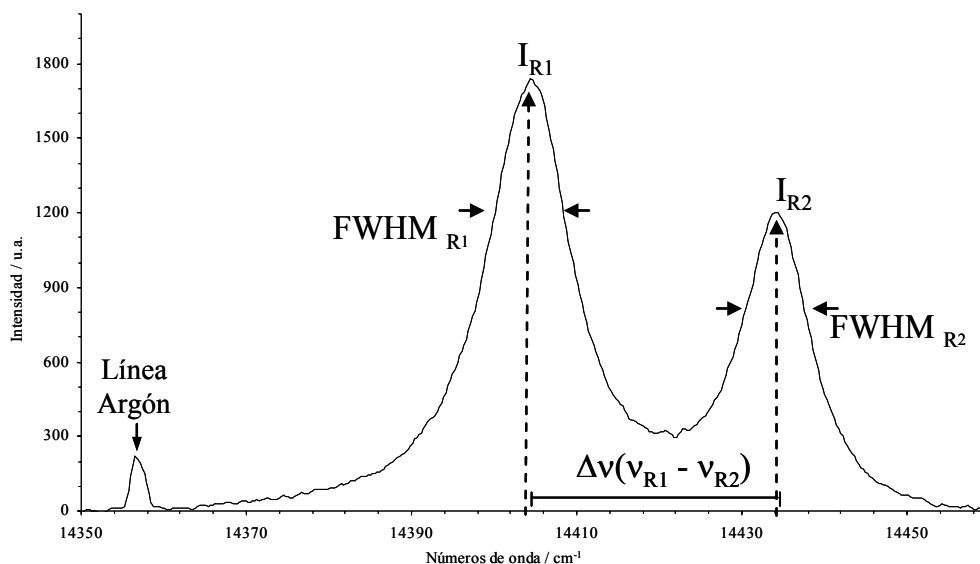


Figura 42. Muestra la región espectral aumentada de las líneas R de fluorescencia de un cristal de zafiro junto a la representación de los parámetros de ajuste de los picos: aumento de frecuencia (Δv), razón de intensidades (I_{R1}/I_{R2}) y la anchura del espectro a la mitad del valor máximo (FWHM). La línea de calibración de argón a 14360 cm^{-1} , se utiliza como calibración de la posición del espectrómetro y de la intensidad relativa.

Los datos obtenidos resultan acordes con la referencia, J. A. Nycha *et al.* (74), siendo el parámetro $\Delta\sigma^*$, una sustracción de la frecuencia de emisión obtenida experimental con los valores de la referencia comentada. La variación mínima obtenida entre monocristales similares denota la sensibilidad y la precisión del método, con un error de medida de 0,01%.

Tabla 8. Parámetros principales de análisis de líneas R de fluorescencia obtenidos en la aleación FeCrAl (lote HDY) y monocristales de rubí y zafiro con orientación a (1210) y (0001).

MUESTRA	PARÁMETROS ANALIZADOS					
	$\Delta\sigma$ (GPa)	ν_{R2} (cm^{-1})	ν_{R1} (cm^{-1})	Δv (cm^{-1})	FHMW (cm^{-1})	ΔI (a.u.)
Lote HDY	0,12	14432,80	14402,89	29,91	0,83	0,62
Rubí	0,02	14433,31	14403,37	29,94	0,77	0,79
Zafiro (1210)	0,10	14432,89	14403,11	29,77	0,80	0,66
Zafiro (0001)	0,01	14433,20	14402,42	29,85	0,78	0,60

La diferencia mínima entre los resultados sugiere desviaciones de temperatura por estimulación de emisión elevada, a la concentración de Cr^{3+} y la

sensibilidad y calibración del espectrómetro. Se observa que la mayor diferencia obtenida corresponde al lote HDY, surgida probablemente por la variación en orientación de un grano a otro y la anisotropía de expansión térmica del mismo grano (61). Se ha observado que la orientación preferente del cristal influye en la posición e intensidad de las líneas R.

4.1.1 SEPARACIÓN DE LA PAREJA DE LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA.

A través de los experimentos en condiciones de presión hidrostática y temperatura ambiente, se obtuvo un valor estándar de la separación entre los picos R_1 y R_2 de 30 cm^{-1} , independiente del estado de tensión existente en la estructura (69). Bajo un estado de tensión de compresión biaxial en la capa de alúmina formada sobre una aleación FeCrAlY, la separación entre las líneas R depende y aumenta linealmente con el estado de tensión, hasta un valor de -5,5 GPa, con una separación de $0,82 \text{ cm}^{-1}$ (169). La línea R_1 muestra una dependencia con el estado de tensión mayor que las líneas R_2 , aunque no afecta a la posibilidad de analizar espectros compuestos de parejas de líneas dobles R.

4.1.2 RAZÓN DE INTENSIDADES DE LAS LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA

La razón de intensidades de la pareja de líneas R (I_{R1}/I_{R2}) depende ligeramente de la orientación cristalográfica, la temperatura y el estado de tensión, resultando los valores para los dos últimos efectos de $47,10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y $0,013 \text{ GPa}^{-1}$ respectivamente (Munro *et al.* (170). J. He. *et al.* demostraron que la razón de intensidades integradas es sensible a la orientación de la red del cristal respecto al vector polarización del rayo láser (125). La razón de intensidades de la pareja de líneas R en una capa de alúmina con una orientación cristalográfica al azar se describe como (168),

$$(I_{R2} + I_{R1}) / I_{R2} \sim 3 \quad \text{Ec. 53}$$

El efecto de la orientación cristalográfica respecto a la polarización del láser usado para estimular la fluorescencia, se puede comprobar en los valores similares encontrados para el zafiro de distinta orientación (tabla 8). En el caso de

los monocristales analizados, esta última relación resultó ser de un valor de 2,7. En la aleación Aluchrom YHf, se han observado valores de la relación de intensidades cercanos a 2,8, mientras que en las aleaciones tipo ODS, la relación puede mostrar valores cercanos a 1, como se describirá en este capítulo.

En las aleaciones FeCrAlY investigadas, las capas de alúmina analizadas muestran una mayor dependencia de la razón de intensidades, fuertemente dependientes del proceso de oxidación, indicado en la figura 43a. La relación de intensidades disminuye con el aumento del espesor de la capa de óxido, invariablemente de la aleación estudiada. A partir de un periodo transitorio, el valor se vuelve constante, similar al obtenido para el caso de monocristales cercanos a 0,6. El aumento del espesor provoca un gradiente de tensión en la capa de alúmina, dando lugar a un valor de FWHM mayor y una menor separación de las líneas. El gradiente observado se relaciona con la existencia de diferencia locales del estado de tensión en el área analizada.

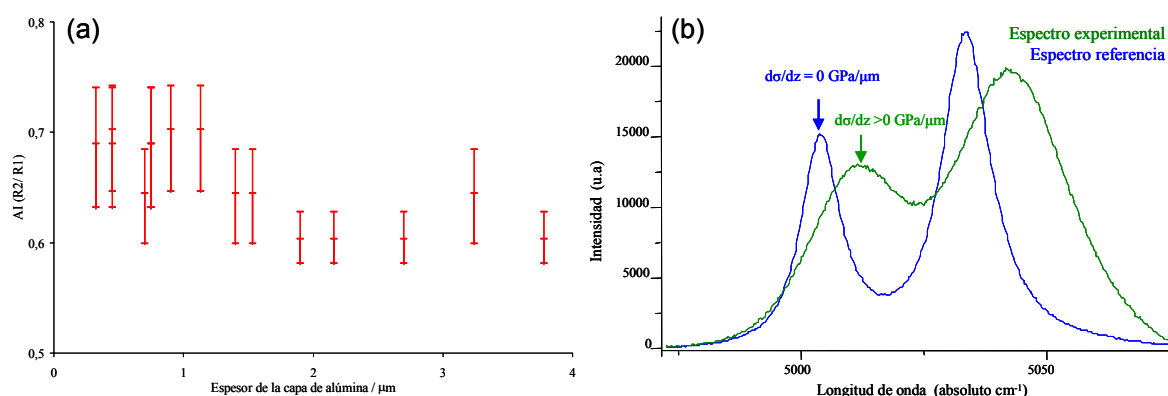


Figura 43. a) Razón de intensidades de las líneas R_2/R_1 en función del espesor de la capa de alúmina formada en aleaciones FeCrAlY a 1100°C. El aumento del espesor provoca un gradiente de tensión en la capa de alúmina: el valor de FWHM aumenta mientras que separación de las líneas R disminuye. **b)** Ensanchamiento de las líneas R resultante del gradiente de tensión introducido en una capa de alúmina y comparado con la referencia del Zafiro.

La observación de defectos superficiales en la capa de alúmina formada en determinadas aleaciones, como la porosidad y la posibilidad de orientaciones cristalográficas preferentes, comprometen los valores absolutos de intensidad. Además, en este rango de temperatura, algunas aleaciones muestran cierta

cantidad de fase metaestable junto a la fase estable, justificando variaciones de valores fuera de rango.

4.1.3 FORMA DE LAS LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA

El tratamiento informático de la emisión de las líneas R₁-R₂ de fluorescencia se simula como una mezcla de funciones Lorentziana y Gaussiana en ausencia de tensiones residuales (170). Sin embargo, la presencia de ciertos niveles de tensiones residuales en la capa de alúmina, disminuye el valor de la fracción Lorentziana determinada por el ensanchamiento de los picos de fluorescencia, debido a la diferente orientación de los cristales y a los gradientes de esfuerzos acumulados en el espesor de la capa de alúmina. Es decir, el ensanchamiento de las líneas R se debe a la temperatura y a la presencia de variaciones en los esfuerzos acumulados en la fracción de volumen analizada y se define por el valor de FWHM. El tratamiento matemático general (D. M. Lipkin *et al.*)(167), que relaciona las formas de las líneas espectrales con las propiedades de distribución espacial en la capa de alúmina, se expresa como:

$$I(w) \propto \int_{-t/2}^{t/2} \frac{dz}{(w - w_o(\sigma(z)))^2 + p_o^2} \quad \text{Ec. 54}$$

La ecuación 54, en el caso de la existencia de gradientes de tensión a través del espesor de la capa de óxido, “ $I(w)$ ”, indica la forma y la distribución de intensidades de las líneas R de fluorescencia. Donde “ t ” es el espesor de la capa de óxido, “ $\sigma(z)$ ” es la distribución de tensión a través de la capa de óxido, “ p_o ” es el valor de FWHM de los picos de las líneas R en ausencia de gradientes de tensión y “ $w_o(\sigma)$ ” es la relación piezospectroscópica (ecuación 37).

En el caso particular en el que la tensión varía linealmente a través de la capa de alúmina, la forma de las líneas permanecerá simétrica y el aumento del valor de FWHM estará directamente relacionado por el gradiente de tensiones:

$$\frac{d\sigma}{dz} = \frac{3}{t \Pi_{ii}} \sqrt{p^2 - p_o^2} \quad \text{Ec. 54}$$

Donde “ p ” es el valor de FWHM obtenido de las líneas R de fluorescencia en la capa de óxido. En un estado libre de tensiones, la componente “ $d\sigma/dz$ ” (GPa/ μm) es igual a cero ($p=p_0$), como se muestra en la figura 43b. Si la forma del ensanchamiento de la pareja de líneas R, aumenta con el incremento del gradiente de tensiones a través del espesor de la capa de óxido, $d\sigma/dz > 0$, la ecuación 54 satisface el valor de tensión residual de la capa de óxido. En cambio, si el ensanchamiento del espectro no es simétrico, implica una variación espacial de la tensión no lineal (tensión bidimensional) no satisfecha por la ecuación 54, recurriéndose al análisis numérico individual de cada espectro, es decir, el análisis del desdoblamiento de las dobles parejas de líneas R de fluorescencia del Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A temperatura ambiente, la fracción del valor $\text{FWHM}_{\text{R2/R1}}$ de las líneas R en el caso de monocristales se sitúa alrededor de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 0,05\%$) como en el caso del Lote HDY (figura 43b), aunque exhiba el valor máximo de las muestras estudiadas. En las capas de alúmina analizadas, mientras el valor medio se mantiene en el mismo rango, al incrementarse el espesor de la capa de óxido se observa un aumento de los valores máximos y mínimos de $\text{FWHM}_{\text{R2/R1}}$, con lo que el intervalo puede llegar a valores de $0,2 \text{ cm}^{-1}$.

Estos intervalos indican que existe un estado de tensiones locales múltiples en la fracción de volumen analizada, manifestando un error en la fijación de los parámetros de las líneas R y, por tanto, un error en la posición de la pareja de líneas R. Los estados de tensión múltiple local se refieren a distintos tamaños de grano, ya sean columnares o equiaxiales, a deformaciones plásticas superficiales (ampollamiento o grietas), a diferentes texturas cristalográficas, a la porosidad, etc. La reducción del valor $\text{FWHM}_{\text{R2/R1}}$ se podría atribuir a la disminución de defectos superficiales y/o al incremento del estado de tensiones en capas de alúmina al reducirse la longitud de la unión Cr-O a temperatura ambiente.

4.1.4 ANÁLISIS DEL SOLAPE Y DESDOBLE DE LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA

Cuando los parámetros de ajuste de las parejas de líneas R de fluorescencia estudiadas no pueden aproximarse a los valores estándares de

referencia mostrados en la tabla 8, es necesario un análisis de ajuste de doubles parejas de líneas R de cada espectro en particular (73, 74). La aplicación de este tipo de análisis se requiere principalmente en espectros denominados bimodales, es decir, aquellos que muestran líneas R asimétricas (figura 44a) o la indicación de la presencia de más de dos parejas de líneas R en un mismo espectro (figura 44b).

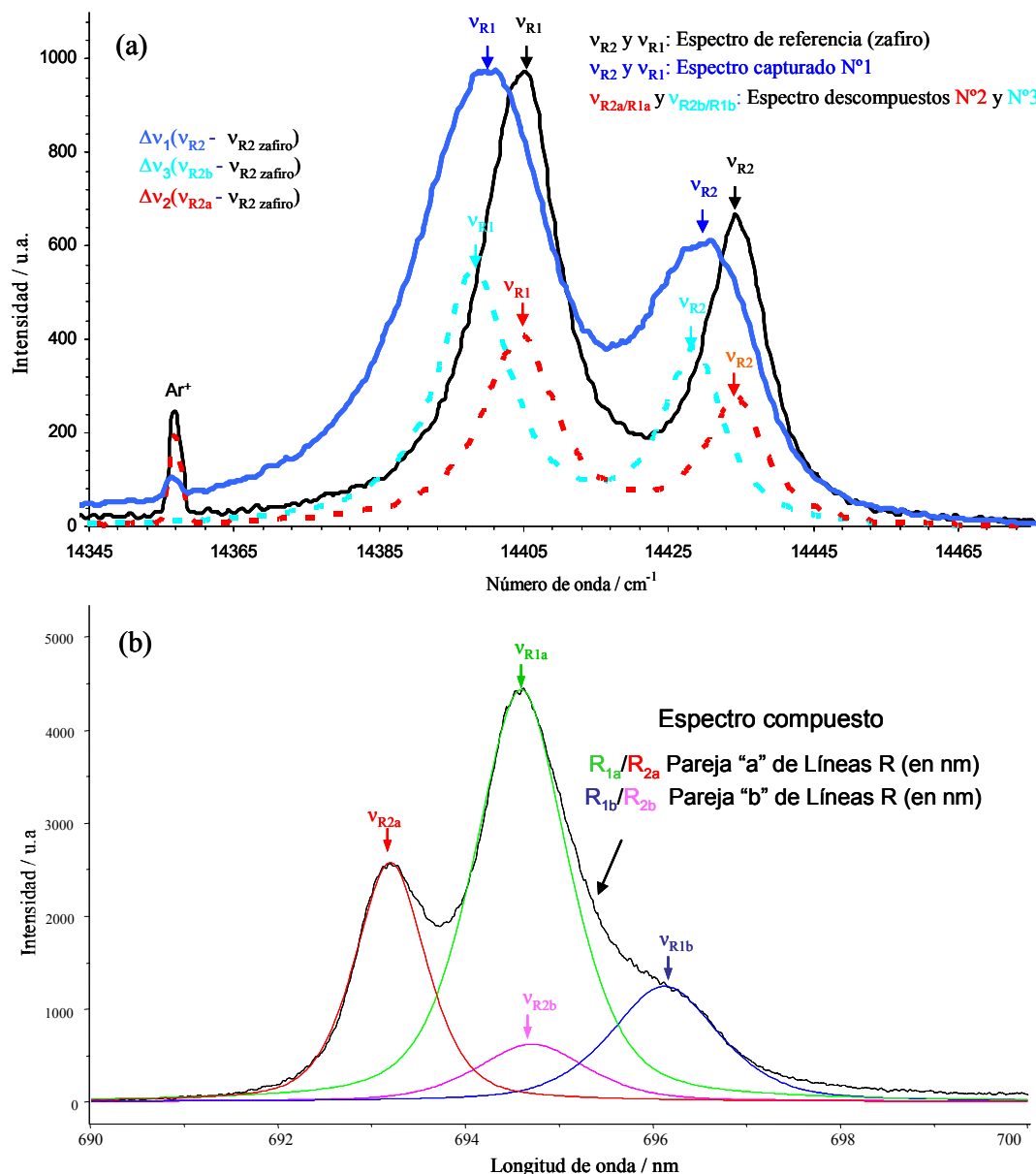


Figura 44. Procedimiento de desdoblamiento de una pareja de líneas doubles R de fluorescencia del ión Cr^{3+} sustituido en $\alpha-Al_2O_3$ (espectro negro) de una capa de Alúmina. **a)** Desdoblamiento de la pareja de líneas R desviadas del valor de referencia FWHM (en números de onda). **b)** y desdoblamiento de un espectro formado por doubles parejas de líneas R (en longitud de onda).

La aleación tipo FeCrAlY (lote JDB) analizada para este caso particular, muestra una capa de óxido rugosa y ondulada, donde la pareja de líneas R de fluorescencia muestran valores de FWHM elevados (ΔFWHM , figura 44a) y dobles parejas de líneas R de fluorescencia (denominados espectros bimodales, figura 44b). En ninguno de los dos casos, los espectros cumplen el ajuste de picos, ya que la anchura de los picos R no se ajustan al contorno del espectro capturado. En cambio, son descritos perfectamente por medio del desdoblamiento de parejas de líneas dobles R de fluorescencia, donde la suma de los espectros individuales ($\Delta\nu_2$ y $\Delta\nu_3$ “pareja de líneas R punteadas”) se ajusta totalmente al espectro continuo obtenido experimentalmente.

En la Figura 44a (en números de onda), se solapa perfectamente el espectro experimental, $\Delta\nu_1$, por medio de espectros individuales, los cuales muestran diferentes valores de salto de frecuencia para la misma fracción de volumen analizada, es decir, en dos estados de tensiones residuales diferentes. La descomposición del espectro experimental se realiza por medio del análisis iterativo informático, teniendo en cuenta los valores constantes de las líneas R mostrados en la tabla 8 de referencia. El ajuste de las líneas R por medio del software empleado, indica como único parámetro fijo el rango de las funciones Lorentziana y Gaussiana para cada línea, 0,4-0,7 para R_2 y 0,7-0,9 para R_1 . Una vez que el programa informático realiza el mejor ajuste de líneas R (la suma de los componentes de los espectros individuales se ajusta totalmente al espectro continuo (experimental), se obtienen los valores del número de onda de cada línea R_2 y son convertidos en datos de tensiones residuales por medio del tratamiento matemático aplicable.

Ahora bien, cada espectro desdoblado debe cumplir los parámetros de ajuste de las líneas R, es decir, deben estar separados por 30 cm^{-1} aproximadamente y manteniendo la relación de intensidades entre los picos de las líneas R. Si no se consigue una coincidencia aceptable, se deberá volver a fijar la posición más probable y empezar de nuevo, hasta que se obtengan unos parámetros de ajuste de picos aceptables y la desviación estadística sea lo más cercana a cero. Cuanto mayor número de iteraciones realizadas, se obtendrá una mayor convergencia en los rangos de ajuste de los parámetros de las líneas R y una mayor exactitud en la medida experimental. Si la diferencia entre las parejas

de líneas R de fluorescencia difiere ligeramente y ocurre puntualmente, se puede omitir este tratamiento, minimizándose el error al realizar entre 50 y 200 medidas puntuales por muestra, realizando los cálculos matemáticos en función de la distribución gaussiana de todos los datos obtenidos.

El último párrafo define el análisis por ajuste de las líneas R por medio del análisis del ensanchamiento ($\Delta FWHM$) relacionado con la presencia de niveles de tensiones locales. En la figura 44b (en longitudes de onda), sin embargo, se observa un espectro asimétrico (espectro compuesto) formado por el solapamiento de dobles parejas de líneas R de fluorescencia con diferente números de onda e intensidades (dobles parejas de líneas R solapadas, denominados espectros bimodales). Este tipo de espectros denotan al menos dos estados de tensión residual relacionados con un gradiente de tensiones en el volumen analizado de la capa de alúmina, que describen un nivel de tensiones residuales de compresión y tracción (193, 194, y 195). La presencia de estos espectros podrá indicar la nucleación de algún tipo de defecto local, llegando a encontrar diferencias en el salto de frecuencia de hasta -4 GPa. El método para obtener la separación de las dobles parejas de líneas R solapadas se realiza siguiendo el método iterativo aplicado anteriormente. La línea visible del espectro solapado, ν_{R1b} , fijará la posición de la línea restante, ν_{R2b} según los parámetros de la tabla 8, teniendo en cuenta la posibilidad de que el ajuste de picos deberá contemplar un triplete de parejas de líneas R.

El análisis de espectros bimodales es un método de análisis indicativo del estado de una capa de alúmina y capa TGO en muestras tipo TBC, resultando relevante para la predicción del fallo de tales sistemas. A diferencia de las capas de alúmina formadas en aleaciones MCrAlY, en las muestras tipo TBC no existe relación entre la superficie examinada y el espectro experimental. En el caso de aleaciones MCrAlY, la relación entre la señal espectral bimodal y la superficie analizada se basó en el estudio de espectros obtenidos de superficies “dañadas”, ya sea de las zonas desprendidas de la capa de óxido o las zonas de rugosidad superficial, obteniendo las conclusiones del análisis por medio de distintas resoluciones (medidas puntuales y mapas de distribución), a temperatura ambiente y en nitrógeno líquido.

Se llevaron a cabo diferentes marcas de indentaciones (cargas de 5 y 10 Kg) en la superficie de la aleación, antes del proceso de oxidación a 1200°C en aire y enfriamiento en agua. Este tipo de condiciones de oxidación y las marcas realizadas en la aleación, producen y permiten la localización de las áreas deformadas plásticamente, ya sea por medio del microscopio óptico o electrónico, identificando el espectro obtenido en cada medida con la morfología superficial de la capa de alúmina (figura 45).

En la figura 45, se analiza la relación entre las topologías superficiales particulares y los espectros bimodales emitidos en esas regiones, donde el color de cada espectro se corresponde con el color del punto señalado en la imagen. Para simplificar la comprensión de los espectros, sólo se señala la posición de la línea R_2 de cada pareja de líneas R. Todos los espectros analizados se ajustan por medio de dobles parejas de líneas R, excepto en el caso del espectro rojo, donde el mejor ajuste de picos parece corresponder a tres parejas de líneas R, señalando únicamente el valor máximo y mínimo del salto de frecuencia. En el resto de los espectros, el ajuste de picos de las líneas R indica que el componente de mayor tensión siempre tiende a mostrar el valor mayor del componente $FWHM_{R_2}$, y viceversa. Por tanto, descomponiendo el espectro en un primer pico situado en el menor estado de tensión, -0,9 GPa (R_2) y menor intensidad de emisión, se puede fijar la primera pareja de líneas R al situar R_1 a 30 cm^{-1} , realizando la misma operación para el pico fijado a un valor de -4 GPa (R_2). Este método se aplicó sucesivamente ajustando todas las líneas a los parámetros de la tabla 8.

El punto rojo y rosa de la imagen de la figura 45b señala el área de captura de los espectros de igual color, donde no hay indicación de ningún defecto relevante, aunque su cercanía relativa al área bajo una fuerte deformación plástica (zona donde se ha desprendido parte de la capa, más cercana al punto rosa que al rojo), denota el alcance del efecto en las áreas cercanas. Como se observa en la figura 45c, parte de la capa de alúmina está separada de la superficie de la aleación y la misma capa muestra diferentes tamaños de grano, formando la capa de alúmina. El óxido en contacto con el metal muestra granos columnares (grandes y densos) relacionados con un salto de frecuencia mayor que el emitido por los granos equiaxiales (pequeños y de mayor porosidad) formados en la capa

externa de la alúmina. Esta relación del tipo de grano y los espectros se mantiene con la intensidad relativa de cada doblete de líneas R. La mayor cantidad de granos bajo tensión (columnares) emiten con mayor intensidad de fluorescencia que los granos bajo menor estado de tensión (equiaxiales).

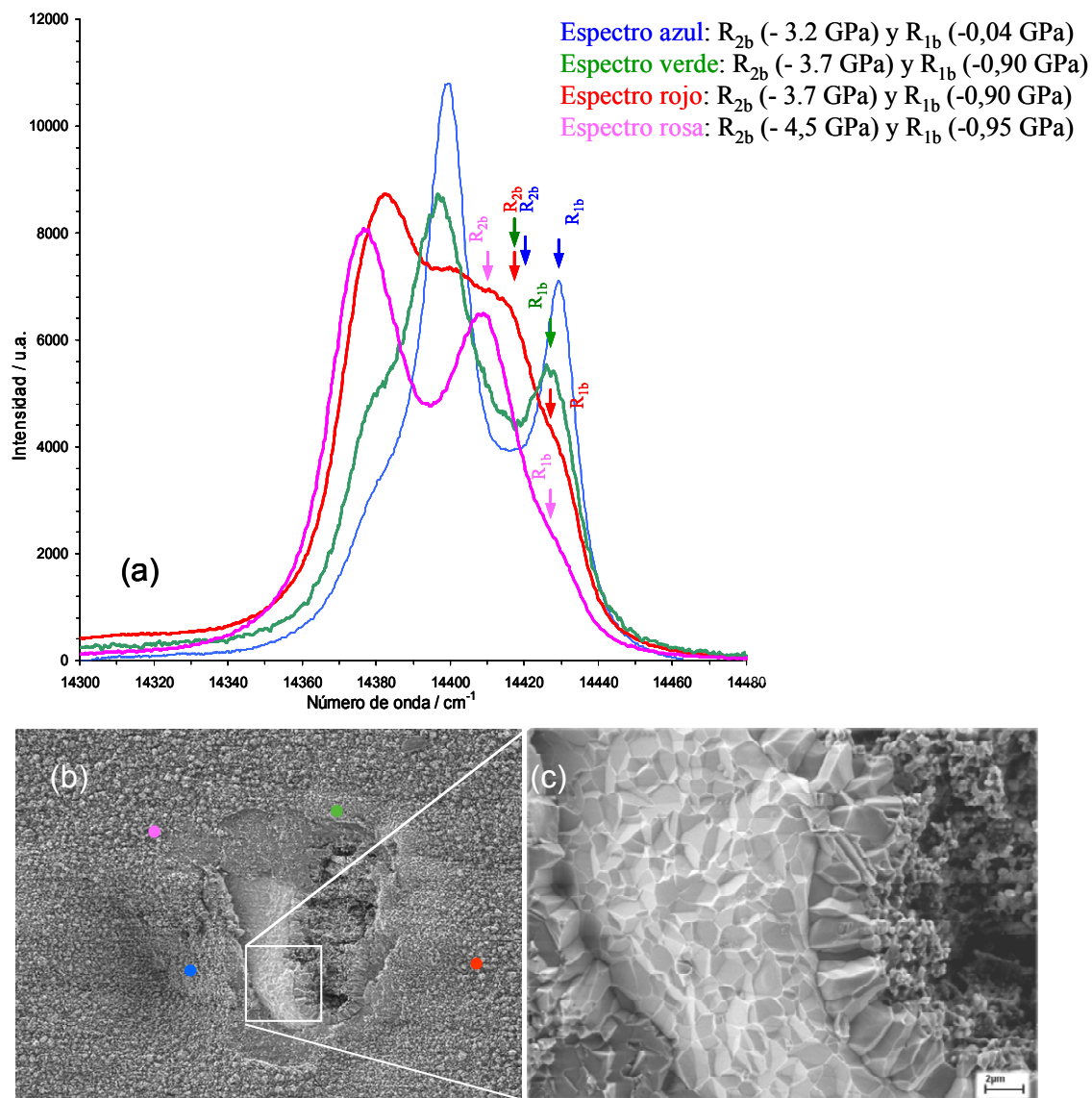


Figura 46. Análisis por medio de imágenes SEM y espectros bimodales de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en la capa de alúmina formada en una aleación FeCrAlY a 1200°C en aire, en función de la morfología superficial

El análisis del espectro rosa coincide plenamente con el anterior razonamiento, siendo las parejas dobles de líneas R ajustadas más fácilmente por mostrar mayor separación de los granos, al situarse muy cerca del área

desprendida. Las áreas analizadas fuera de la figura 45b no muestran espectros bimodales en ningún caso, aunque se detecta un aumento en el ensanchamiento de los picos.

Los granos de óxido en contacto con el metal muestran un valor del salto de frecuencia de la línea R_2 en un estado de tensión a compresión elevado (-3,2 a -4,5 GPa), mientras que los granos formados en la parte externa de la capa de alúmina externa muestran un valor en el salto de frecuencia de la línea R_2 bajo un estado tensión de tracción relativo (de -0,9 a -0,04 GPa). El valor de la tensión residual encontrada en los espectros bimodales está en función del alcance de la deformación plástica alrededor del área desprendida (espectro verde, rojo y rosa) y del área analizada (punto azul en la zona de valle). El valor menor de la tensión residual calculado por el ajuste de picos es de -0,4 GPa, corresponde con el valor de intensidad mayor correspondiente al espectro azul (zona de valle). Esta zona se encuentra casi paralela al rayo láser incidente, manifestando una mayor participación de la capa externa de granos equiaxiales en la señal de fluorescencia y justificando la mayor intensidad de la pareja de líneas R de menor tensión. El resto de los espectros muestran valores de intensidad y de tensión residual de -0,9 GPa, a excepción del espectro verde, que también se encuentra situado en un área deformada plásticamente.

La interpretación de la intensidad relativa de las parejas de la línea R de fluorescencia pueden indicar las zonas dañadas de la capa de alúmina. El componente de menor tensión del espectro bimodal muestra la mayor intensidad de la pareja de líneas R (espectro azul y verde) en zonas bajo alta deformación plástica donde ha disminuido la tensión a compresión. Los espectros bimodales de mayor intensidad de la línea de mayor salto de frecuencia (espectros rojo y rosa), son los que se encuentren en las zonas de menor deformación plástica. En las zonas donde no existe este tipo de deformación plástica, el valor de la tensión residual se sitúa en valores de -3,5 GPa. La presencia de espectros bimodales exclusivamente en áreas puntuales deformadas plásticamente, indica que la fracción de volumen analizada incluye estados locales de tensión residual. En muestras TBC, donde la fracción de volumen es mucho mayor, la aparición de grandes diferencias en la capa TGO provocará la aparición de espectros bimodales, teniendo este hecho en cuenta para su análisis.

Finalmente, la misma área analizada anteriormente, indicada en la figura 46, es estudiada a baja temperatura en nitrógeno líquido, comparando los resultados con los obtenidos a temperatura ambiente. La disminución de la interacción fotónica por inmersión en nitrógeno líquido permite observar con mayor resolución la pareja de líneas R de los espectros bimodales. Los colores de los espectros guardan concordancia con los colores de los puntos de la imagen.

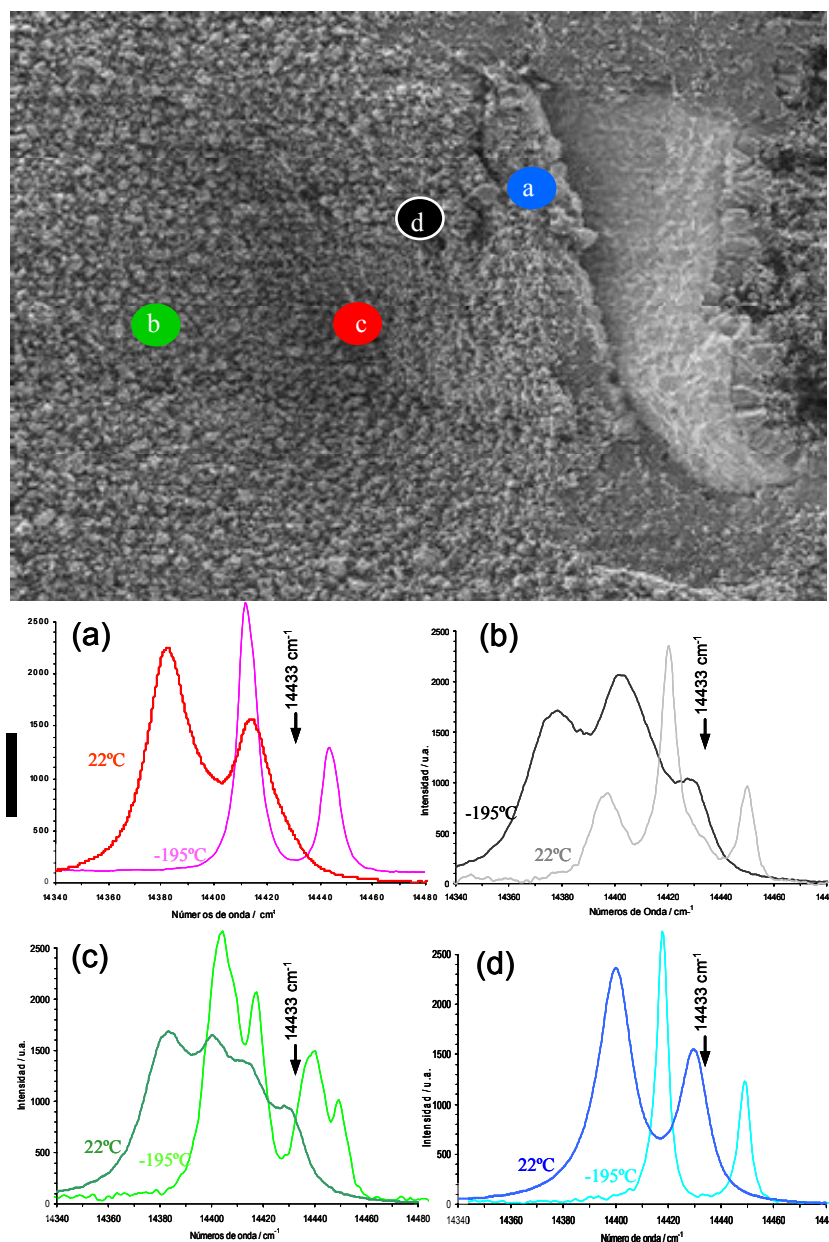


Figura 47. Análisis por medio de imágenes SEM de los espectros bimodales de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 formada en una aleación FeCrAlY a 1200°C . Se comparan los espectros capturados a temperatura ambiente (figura 46) y a -190°C en la misma zona.

El punto de análisis “a”, espectros azules, muestran un salto mínimo en frecuencia, -0,5 GPa, sin revelar componentes de parejas de líneas R dobles, donde se ha liberado la tensión acumulada al estar situada en la zona desprendida. Igualmente, el espectro “c” (espectros rojos) sólo expone una pareja de líneas R y los parámetros de ajuste están en rango, relacionando el estado de tensión (-3GPa) por la región del valle. En cambio, los espectros bimodales “d” (espectros negros) y “b” (espectros verdes), están capturados en las regiones situadas alrededor de la zona de valle, diferenciando la situación del punto negro donde la pendiente de la cresta localizará el rayo láser en paralelo con parte de la zona analizada.

El espectro “b” muestra perfectamente los dos pares de dobletes de líneas R, donde los parámetros de ajuste de parejas de líneas R concuerdan perfectamente, siendo el espectro de mayor intensidad el que muestra el mayor estado de tensión. En la fracción de volumen analizada, existen dos estados distintos simultáneos de tensión residual, correspondiente a distintas capas de granos bajo diferente estado de tensión residual. El espectro “d” muestra una relación diferente entre intensidad y salto de frecuencia que el espectro anterior, siendo el componente de menor salto de frecuencia el de mayor intensidad, indicando, una vez más, el efecto del rayo láser incidente en la fracción de volumen analizada.

4.1.5 EFECTO DEL DOPAJE DE IONES EN EL AJUSTE DE LÍNEAS R DE FLUORESCENCIA

Los polvos puros de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Mateck GmbH, 99,9%) fueron tratados térmicamente a 1100°C durante 50 horas y dopados con distintos iones: 0,1 y 0,5% Cromo (radio iónico 0,062 nm); 0,1 % Cobalto (radio iónico 0,063 nm), Hierro (radio iónico 0,065 nm), Itrio (radio iónico 0,089 nm), Lantano (radio iónico 0,15 nm), Niquel (radio iónico 0,070 nm), y Manganeso (radio iónico 0,08 nm). No se controlaron parámetros como el tamaño de partícula y el acabado final superficial entre diferentes polvos, teniendo en cuenta que lo que se intentaba observar era la posible influencia de estos iones a una concentración determinada.

En la Figura 47, se muestra la dependencia del ión dopante, en la intensidad de los espectros completos de fluorescencia, conteniendo las líneas R_1 y R_2 , y las líneas comparativamente más débiles N_1 , N_2 y $4F_1$. Los parámetros experimentales de adquisición de espectros se fijaron en condiciones similares al caso del análisis de capas de alúmina formado sobre aleaciones, efectuando cinco medidas por muestra para reproducir resultados y analizando la intensidad y posición de las líneas R de fluorescencia. Los resultados obtenidos muestran que la señal de intensidad de la alúmina dopada con diferentes iones varía en este orden: $\text{Cr}^{3+}_{\text{IR2}} > \text{Y}^{3+}_{\text{IR2}} > \text{Fe}^{3+}_{\text{IR2}} > (\text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_{\text{IR2}} > (\text{Ni}^{2+}, \text{La}^{3+})_{\text{IR2}}$.

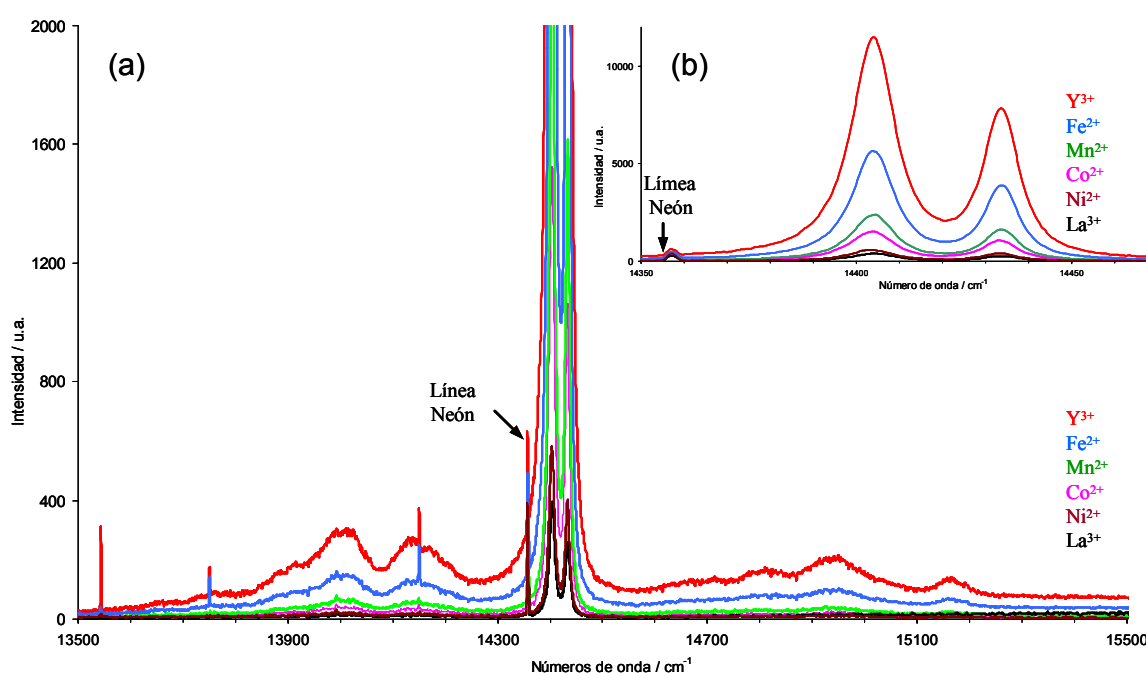


Figura 48. Espectros completo de fluorescencia de iones Cr^{3+} sustituidos en alúmina. Se muestra la región espectral de existencia de las líneas R de fluorescencia magnificada.

La variación lineal de la posición de las líneas R de fluorescencia ha sido descrita (71) para el caso de los iones Cr^{3+} y Fe^{2+} , siendo en este último caso menos acentuado. Esto se debe a la solubilidad de ambos iones en la red de la alúmina causando una expansión de la red acompañada por una variación lineal del campo de cristal de los iones sustituidos, aumentando la intensidad de emisión. Se observa que la intensidad de las líneas R, en función de los iones sustituidos, se relaciona con la solubilidad del ión sustituido y, por tanto, de su

radio iónico: Ni^{2+} , Co^{2+} , La^{2+} , Mn^{2+} muestran naturaleza aliovalente, implicando la solución iónica sin compensación de cargas.

Se ha detectado la reducción de los centros de emisión de fluorescencia, la absorción óptica y la posible distorsión de la emisión de fluorescencia, en el caso de las aleaciones base níquel y cobalto, resultados en concordancia con la figura 47. La intensidad de fluorescencia menor detectada en el caso del catión lantano, está en concordancia con la diferencia de radio iónico (mayor del 15%), debido a la imposibilidad de la solución sólida entre iones. En cambio, la mayor intensidad de las líneas de fluorescencia de la alúmina corresponde al dopaje con iones ítrio, contrastando con su marginal solubilidad (diferencia de radio iónico mayor del 15%) y segregación principal en los límites de grano.

Los experimentos de dopaje con iones cromo fueron comparados con el polvo inicial de alúmina sin dopaje iónico adicional, derivando en un aumento de la intensidad diez veces mayor en el caso de alúmina sin sinterizar. Se entiende la causa del aumento de números de emisión de fluorescencia, por el aumento de la concentración volumétrica de iones cromo y el decrecimiento de la atenuación fotónica (dispersión de luz) al disminuir el número de poros posibles que actúan como centros de dispersión de luz. La reducción de esos centros de dispersión fotónica produce un aumento de transmisión y profundidad de excitación, incrementando la emisión de fluorescencia (71, 189, y 190).

El cambio en la frecuencia de emisión de las líneas R de fluorescencia de iones Cr^{3+} sustituidos en alúmina está en función de la solubilidad y tamaño de los iones sustituidos, encontrando diferencias de hasta $0,4 \text{ cm}^{-1}$ entre distintos dopajes de iones. La medida de los valores de tensión residual encontrados en aleaciones base hierro o níquel es diez veces mayor, resultando insignificante en medidas experimentales de capas de alúmina. Tanto en el caso de iones cromo como en el resto, la posibilidad de afectar al salto de frecuencia de las líneas R es relativa, al no tener información sobre la orientación cristalográfica relativa de los granos de alúmina así como las diferencias en la simetría local (9). Esta dependencia lineal entre la concentración del ión cromo y la intensidad de fluorescencia se permite hasta 0,8 %. Después de superar cierto límite, la intensidad decrece, hecho relacionado con el incremento del par de iones Cr^{3+} -

Cr^{3+} , lo que aumenta la probabilidad de transiciones no-radioactivas ${}^2\text{E}-{}^4\text{A}_2$ más que transiciones radiactivas (71).

4.1.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DENSIDAD DE INTENSIDAD DEL RAYO LÁSER.

En la figura 49a, se muestra el espectro de fluorescencia de un cristal único, rubí 0,05% Cr^{3+} , a temperatura ambiente (22°C) y en inmersión con nitrógeno líquido (-195°C), mostrando la dependencia con la temperatura del salto de frecuencia de las líneas R y satélites del ión cromo sustituido en alúmina.

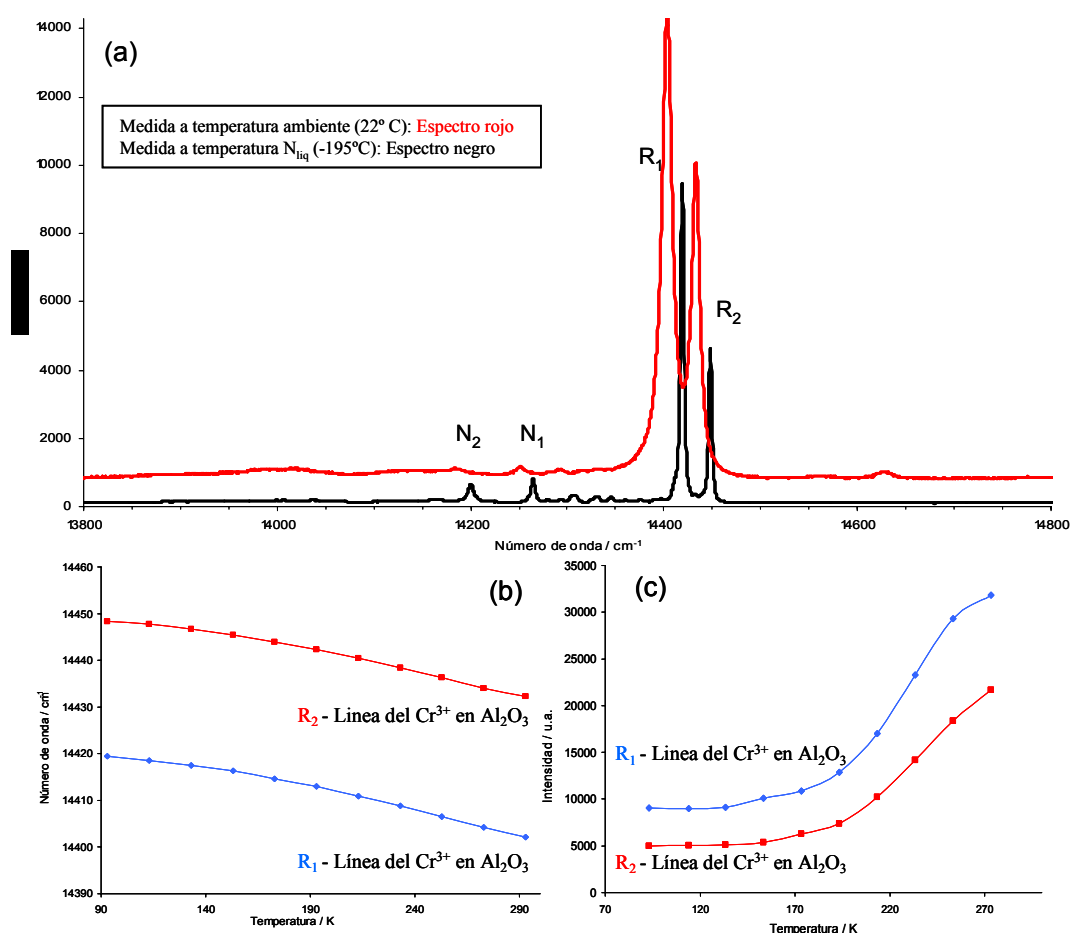


Figura 49. a) Espectro completo de fluorescencia de un monocristal de rubí 0,05 %Cr a temperatura ambiente (espectro rojo) y a temperatura de nitrógeno líquido (Espectro negro), 77 K. b) Muestra del efecto de la temperatura en el salto de frecuencia de las dos líneas R de fluorescencia. c) Muestra de la intensidad de las líneas R de fluorescencia.

Para analizar las características luminiscentes, nos centraremos en las líneas de fluorescencia más finas e intensas, donde se observa, a menor temperatura, una mayor resolución de los picos por discriminación de interacciones fotónicas, junto al salto de frecuencia con la temperatura. Los valores experimentales obtenidos se ajustan por medio de una ecuación polinómica de tercer orden, $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ donde “x” es la temperatura e “y” es el cambio de frecuencia.

En la bibliografía revisada (69, 70, y 125) los valores experimentales se ajustan a una relación lineal descrita, debiendo producirse algún tipo de inestabilidad en la cámara de temperatura en el rango de temperatura analizado (20°C a -196°C), ya que la mayor parte de los datos se ajustan linealmente a un valor de -130°C (figura 49b). La disminución de los valores de FWHM con la temperatura ocurre en igual medida en ambos picos de las líneas R, debido a la comentada reducción de la interacción fotónica con la temperatura y de acuerdo con otros autores (71, 99). El factor más sorprendente de todos los analizados en los valores experimentales, es la razón desigual de intensidades entre los picos R₁ y R₂ observada, figura 49c, ya que a temperaturas superiores a -150°C la razón es constante, pero según disminuye la temperatura, ésta aumenta.

Por último, se investigó el efecto de la densidad de intensidad del rayo láser, en el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia del ión Cr³⁺ sustituido en alúmina formada sobre aleaciones base hierro. Se realizaron medidas experimentales sobre los mismos puntos de cada muestra por medio del uso de filtros de distinta transmitancia, con cierto tiempo de diferencia entre cada medida. En la figura 50, la mayor potencia de rayo láser se indica como “sin filtro” y ésta se ve reducida con los diferentes filtros según el orden D0,3; D0,6; D1 y D2. La posición inicial de cada punto medido experimentalmente corresponde a la posición de la línea R₂ en cada capa de alúmina diferente, es decir, muestran un valor medio de tensión residual distinto.

Se puede observar que, independientemente de la aleación analizada, a partir de una determinada reducción de densidad de intensidad del rayo láser no existe efecto en el salto de frecuencia, siendo notable el efecto entre el filtro D1 y la fuerza original del rayo láser, casi de -0,4 GPa. Por lo tanto, el control de la

densidad de intensidad de estimulación de la fluorescencia debe ser un parámetro crítico para la realización de medidas experimentales de tensiones residuales. Este hecho contrasta con el efecto, de escasa importancia, medido en cristales únicos de rubí, zafiro y polvos de alúmina.

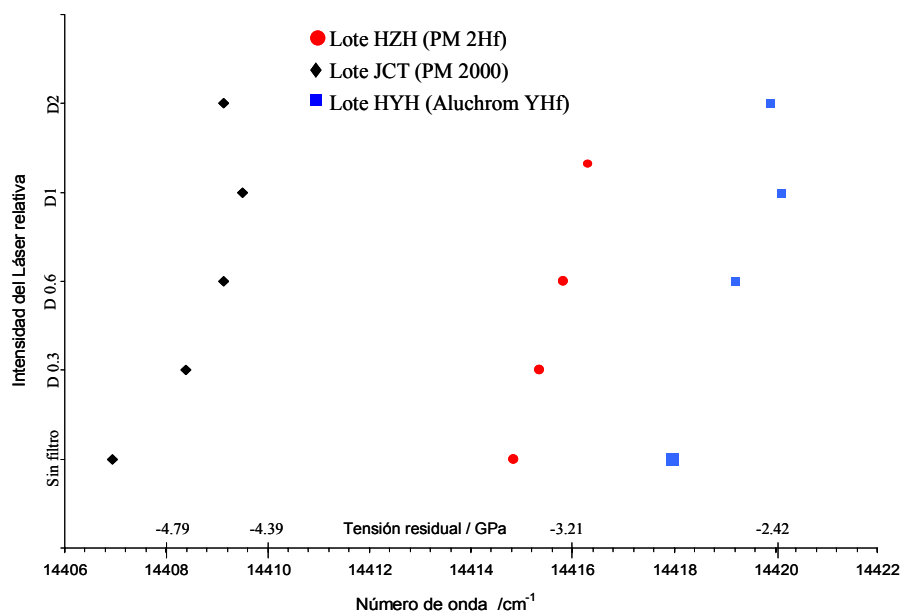


Figura 50. Efecto del aumento de la densidad de intensidad del rayo láser en el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia, a T^{amb} en distintas aleaciones base hierro.

4.2 ANÁLISIS DE ESTÁNDARES DE FLUORESCENCIA DE FASES METAESTABLES DE ALÚMINA

Las fases metaestables γ - δ - θ - κ - Al_2O_3 , la cuales crecen y se desarrollan en la capa de óxido sobre la superficie de las aleaciones tipo MCrAlY , son transformadas irreversiblemente en la fase estable α - Al_2O_3 , dependiendo de la temperatura, el tiempo, la composición y el ambiente oxidante (1-5). Actualmente, la fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 , resulta una técnica de análisis insustituible debido a la posibilidad de la identificación de diferentes fases metaestables, en un mínimo tiempo de análisis y alta resolución.

La fotoestimulación y el efecto radioactivo de los electrones excitados d^3 del ión Cr^{3+} localizado en sitios octaédricos, produce la pareja de líneas R de fluorescencia en α - Al_2O_3 (77, 79 y 186). Como es sabido, los iones cromo pueden

sustituir a los iones Al^{3+} que ocupan sitios octaédricos y tetraédricos en las fases $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (57, 80 y 126) obteniendo espectros característicos de las mismas. La ausencia de picos característicos en el espectro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está producida por la vacante catiónica de la red, emitiendo un espectro de fluorescencia ancho y débil sin picos característicos. La posibilidad de identificar más fases metaestables de alúmina como $\delta/\eta/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, se discutirá a través de la diferencia de baja simetría entre fases. Para ello, se han utilizado conjuntamente la técnica de difracción de Rayos X y la espectroscopía de fluorescencia del rubí en el análisis de materiales policristalinos de alúmina a diferentes temperaturas, obteniendo diferentes fases metaestables. Partiendo de los estándares de difracción de rayos X para cada muestra (método Rietveld, figura 29) se analizarán los espectros de fluorescencia en las mismas, comparando los resultados, y desarrollando los estándares internos de fluorescencia para cada fase metaestable identificada.

El procedimiento inicial consiste en la obtención de diferentes materiales precursores de las fases metaestables de alúmina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$, aplicando el mismo tratamiento térmico en el rango de temperaturas 700°-1200°C. De esta forma, la secuencia de aparición de las fases de alúmina se producirá en una estructura de cristal defectuoso de dos productos iniciales de alúmina, asegurando la obtención de una mayor variedad de secuencias de transformación de fases (25-26) en un amplio rango de temperaturas. La secuencia de transformación podrá verse afectada por la presencia de impurezas en el material de partida, por la superficie específica, por la porosidad, y por la humedad. La coexistencia de varias fases de alúmina en una misma muestra, debido a la continua transformación durante el calentamiento (inherente a los grupos de espaciado d), resultó ser un problema para aislar las líneas de difracción de rayos X y fluorescencia para cada fase.

El material comercial de partida consiste en polvos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Mateck, 99,9 %) mezclados con un 0,5 % en peso de Cr_2O_3 y precalentados a 200°C durante 50 h, disolviéndose los iones cromo en la red de alúmina y promoviendo un mayor número de centros de fluorescencia. Este proceso de dopaje con iones fluorescentes se realizó debido a la baja intensidad de emisión de fluorescencia en las fases metaestables de baja simetría, especialmente las

surgidas entre 700°-850°C, mostrando un mayor número de vacantes tetraédricas que octaédricas (57, 60 y 78).

La intensidad de líneas de fluorescencia surgidas de la transición $2E-^4A_2$ aumenta con el dopaje de iones cromo, lo cual no afecta ni a la forma ni a la posición de los espectros emitidos. Una vez se ha disuelto en ión fluorescente, se lleva a cabo el tratamiento térmico en los rangos de temperatura establecidos, de 700° a 1200°C en intervalos de 100°C durante 50 horas en aire, efectuando todas las medidas principalmente a temperatura ambiente, recurriendo a la inmersión en nitrógeno líquido en determinados casos.

4.2.1 ANÁLISIS DE LA SECUENCIA DE TRASFORMACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 51 se muestran los patrones XRD (JCPDS-ICDD) del material inicial $Al(OH)_3$ (JCPDS-ICDD) recogidos en el rango de temperatura comprendido entre 700°-1100°C, identificando las fases metaestables de alúmina presentes en cada rango de temperatura.

El material inicial después del tratamiento térmico a 200°C, fue identificado como una mezcla de Gibsita-Bohemita, continuando la secuencia de transformación en el rango de temperaturas comprendido entre 700°-800°C, con la aparición exclusiva de la fase $\gamma-Al_2O_3$. La fase $\gamma-Al_2O_3$ es una estructura altamente desordenada, amorfa y de baja cristalinidad, que muestra líneas de difracción de baja intensidad y resolución y el ensanchamiento de líneas característico (82). Las marcas de difracción de carácter débil, a $2\theta = 22,7$ y $46,7$, probablemente, se deben a una presencia mínima del componente de partida parcialmente transformado.

En el rango de temperatura comprendido entre 900°-1000°C, las líneas de difracción indican la coexistencia de varias fases de alúmina, incluyendo la fase estable $\alpha-Al_2O_3$ mayoritariamente presente. La transformación completa de las fases metaestables en la fase estable, no se estableció hasta la temperatura de 1100°C. La secuencia de transformación ha sido prácticamente directa desde la fase $\gamma-Al_2O_3$ a la fase $\alpha-Al_2O_3$, detectadas las fases intermedias como $\delta/\kappa-Al_2O_3$

con una intensidad reducida y una mínima influencia. El resto de las líneas de difracción fueron marcadas como δ/κ - Al_2O_3 según los valores de difracción XRD-JCPDS (la fase κ - Al_2O_3 fue indexada por medio de $2\theta = 13, 38, 43, 49, 56, 65$ y 68), desestimando, en principio, la presencia de la fase θ - Al_2O_3 .

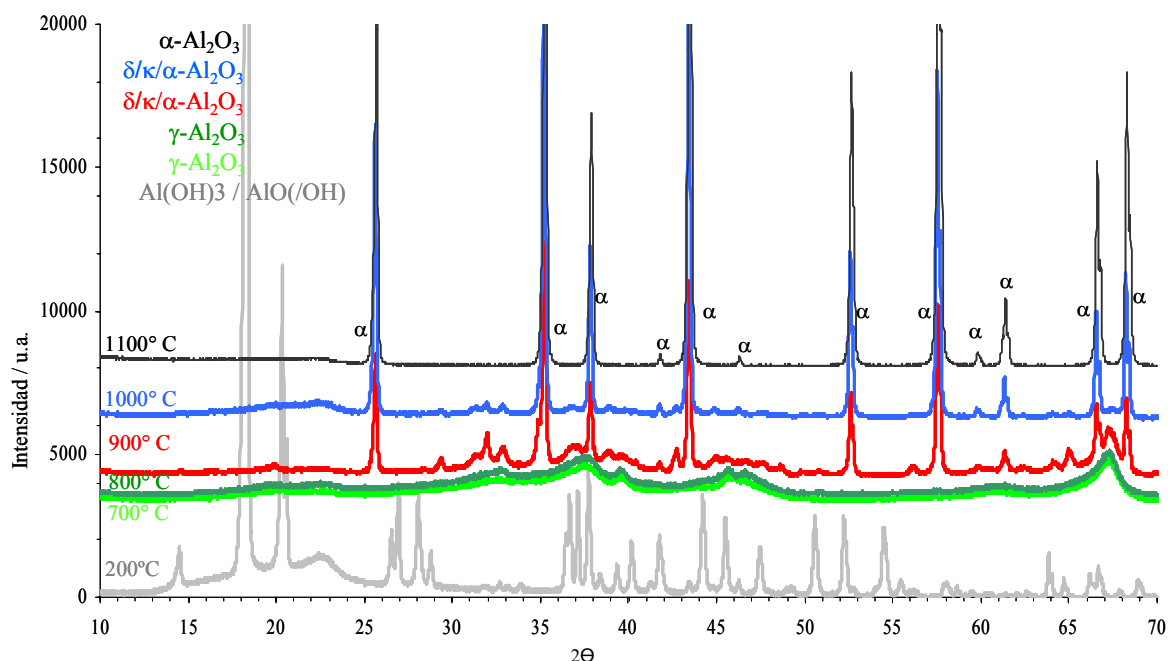


Figura 51. Patrones XRD del material inicial $\text{Al}(\text{OH})_3$ y las siguientes fases metaestables de alúmina presentes a cada temperatura (JCPDS-ICDD (216)). La transformación desde la fase γ - Al_2O_3 transcurre a partir de 900°C en una mezcla de fases $\delta/\kappa/\alpha$ - Al_2O_3 .

En la figura 52 y siguiendo el procedimiento anterior, se obtuvo desde un material de partida de γ - Al_2O_3 , una mezcla de fases $\gamma/\delta/\theta$ - Al_2O_3 . La fase que muestra mayor intensidad de líneas a 800°C es la fase δ - Al_2O_3 , resultando la fase γ - Al_2O_3 de baja intensidad. De 900° - 1000°C , las marcas de las líneas de difracción de la fase más desordenada (fase γ - Al_2O_3), desaparecen totalmente ($2\theta = 38$), ajustando todas las marcas de difracción a una mezcla de fases δ/θ - Al_2O_3 . Se observa un aumento de la intensidad de las marcas de difracción de la fase θ - Al_2O_3 con la temperatura ($2\theta = 32, 37, 39, 45, 48, 60, 62, 64$, y 67), donde la estructura cristalina empieza a mostrar un grado de ordenación mayor. La fase alúmina alfa estable empieza a detectarse a 1000°C , a la vez que comienza a

disminuir la cantidad de fase metaestable presente, desapareciendo totalmente a 1100°C, donde ha terminado la transformación de la fase.

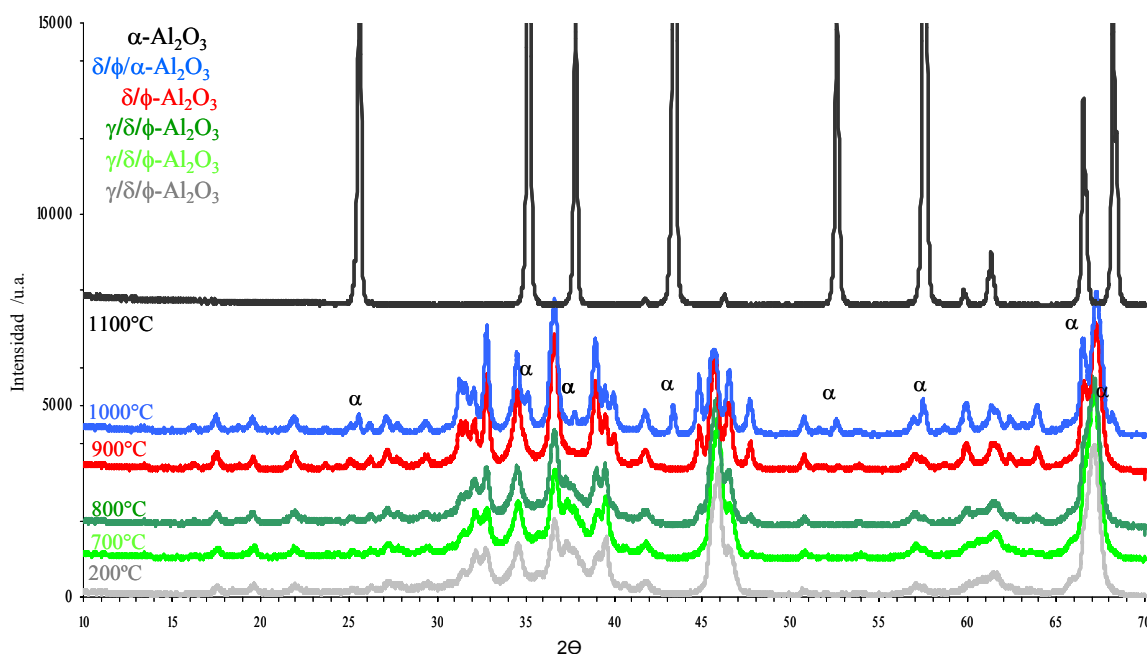
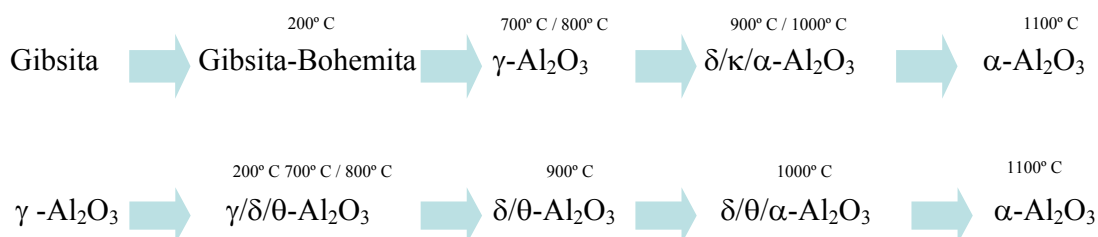


Figura 52. Patrones XRD del material de partida γ - Al_2O_3 identificándose las fases metaestables de alúmina presentes en cada temperatura (JCPDS-ICDD (216)). La ruta de transformación principal corresponde una mezcla de fases $\gamma/\delta/\theta$ - Al_2O_3 .

A continuación, se resumen las dos secuencias de transformación obtenidas a partir de los distintos materiales de partida, según las marcas de indexación de XRD. Independientemente del material de partida, la primera fase metaestable de alúmina presente, a menor temperatura, es la de mayor desorden cristalino, γ - Al_2O_3 .



Como era de esperar, el mayor ordenamiento atómico está en función de la temperatura, obteniendo fases metaestables más ordenadas, $\delta/\theta/\kappa$ - Al_2O_3 . La ruta

de transformación inicial obtenida a partir de la fase precursora $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, resultó converger en la fase metaestable de mayor ordenamiento atómico, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, en menor medida, en la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, coincidiendo las dos rutas en esta fase. En cambio, en la secuencia seguida con $\text{Al}(\text{OH})_3$, sugiere una aparición incipiente de la fase estable de la alúmina, impidiendo observar fases intermedias con mayor claridad.

4.2.2. ANÁLISIS DE LA SECUENCIA DE TRASFORMACIÓN DE LA ALÚMINA POR MEDIO DE RFS

El análisis por medio de la Espectroscopía de Fluorescencia del Rubí, técnica RFS, de los espectros de fluorescencia del ión Cr^{3+} en alúmina, se discute tomando como referencia la caracterización realizada por difracción de rayos X. Según la línea seguida hasta el momento, las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 deberían caracterizar cada fase metaestable de alúmina, en función de la estructura cristalina, debiendo identificar las fases caracterizadas por difracción de rayos X: $\gamma/\delta/\kappa/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El dopaje con iones cromo de los polvos iniciales de alúmina concluye en un incremento de la señal de intensidad de las líneas R de fluorescencia con la temperatura respecto al polvo original. Al disminuir la dispersión de luz por atenuación fotónica en las muestras de alúmina sintetizadas, disminuyen los poros que actúan como centros de difracción (71, 179-180). Esta disminución de centros de difracción incrementa la transmisión y excitación de un mayor número de especies fluorescentes, es decir, aumenta la concentración volumétrica de los iones Cr^{3+} . Por lo tanto, todas las líneas observadas en el espectro son emitidas por la fluorescencia del ión cromo, aumentando la intensidad de las líneas con la temperatura por un mayor ordenamiento estructural, disminuyendo la porosidad y aumentando la concentración volumétrica de iones cromo (57, 80, 81, y 101). A temperatura de 700°C , en ambos materiales de partida (fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$), se observó una disminución de la intensidad de fluorescencia emitida respecto al precalentamiento a 200°C , aumentado sucesivamente con incrementos de temperatura por la aparición de un mayor número de posiciones para el ión fluorescente.

En la figura 53b, se muestran los espectros de fluorescencia correspondientes al material inicial $\text{Al}(\text{OH})_3$ (99,5%), en el rango de temperaturas 700°-1100°C, detallando el efecto en la resolución espectral del uso de fuentes diferentes de excitación, figura 53a. En el primer intervalo de temperatura (figura 53b), se extiende un fuerte ensanchamiento espectral sin mostrar ningún pico característico, a lo largo del intervalo 14000-14700 cm^{-1} , identificado como fase γ - Al_2O_3 . a 800°C.

El espectro de fluorescencia muestra el mismo ensanchamiento espectral característico de la fase γ - Al_2O_3 , junto a la característica pareja de líneas R de fluorescencia de la transición electrónica $^2\text{E}-^4\text{A}_2$ del ión Cr^{3+} en las fases θ/α - Al_2O_3 , fijadas a 14560 y 14624 cm^{-1} y a 14402 -14431 cm^{-1} . La identificación exclusiva de la fase γ - Al_2O_3 por medio de difracción de rayos X contrasta con los obtenidos por RFS.

La sensibilidad inherente de este método se observa al detectar la presencia de las fases señaladas, aunque la fase predominante parece ser fase γ - Al_2O_3 al mostrar un ensanchamiento de las líneas R de fluorescencia y la inversión relativa de intensidades de los líneas R de fluorescencia de la fase θ - Al_2O_3 . Se realizaron experimentos con distintas fuentes de excitación (Láser rojo y verde) y temperaturas (22° y -195°C) intentando aumentar la resolución espectral en esta temperatura (figura 53a), aunque no se encontraron diferencias sustanciales en la resolución de las líneas a 14560 y 14624 cm^{-1} .

Se detectó un pico situado a 14520 cm^{-1} (flecha negra) cuando la muestra fue estimulada con el láser rojo en nitrógeno líquido, sin ser detectada la pareja de líneas R de la fase estable, la cual, sólo se observa con la estimulación del láser verde. También se observa el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia con la temperatura (0,95 nm), situando la posición de las líneas R de la fase θ - Al_2O_3 , a 14575 y 14645 cm^{-1} y en el caso de la fase α - Al_2O_3 a 14451 y 14422 cm^{-1} . En el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1000°C, la desaparición completa del ensanchamiento espectral observado a temperaturas inferiores, indica la presencia de las parejas de líneas R de las fases θ/α - Al_2O_3 , a 14624 y 14560 cm^{-1} y a 14432-14402 cm^{-1} respectivamente. A 1100°C, la única pareja de líneas R de fluorescencia corresponde a la fase estable alúmina alfa, donde la

transformación de fase se ha completado. La aparición de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a una temperatura tan temprana, produce una menor resolución espectral, disminuyendo el rendimiento de emisión para otras fases presentes en menor proporción, sobre todo a 900°C .

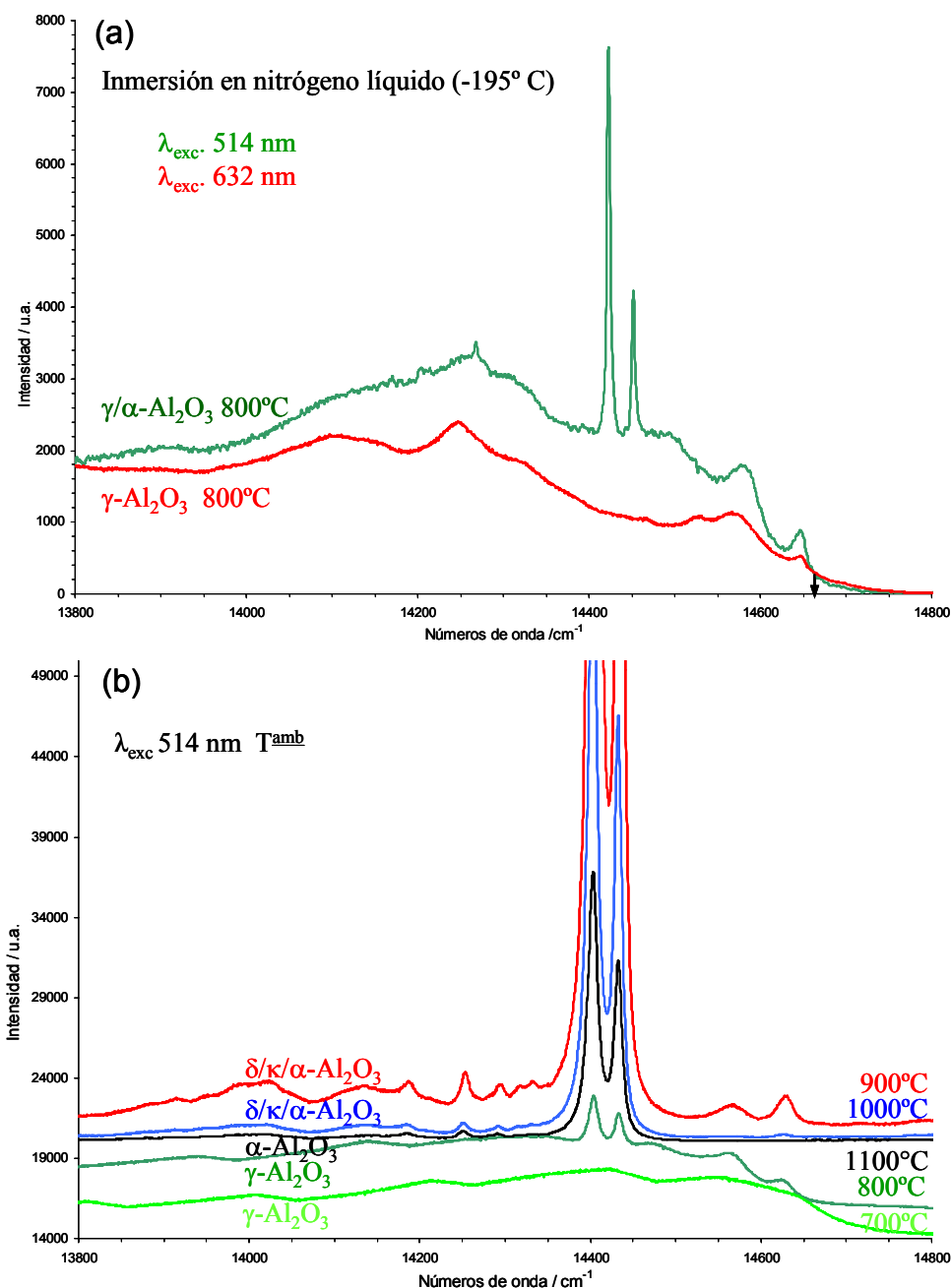


Figura 53. Espectros de fluorescencia del material $\text{Al}(\text{OH})_3$ (99,5%): **a)** Muestra los espectros de fluorescencia emitidos a 800°C en nitrógeno líquido con láser Ar^+ ión y Ne-He. **b)** Muestra los espectros de fluorescencia en el rango de temperatura 700°C - 1100°C a temperatura ambiente, indicando la fase de alúmina predominante según el análisis de XRD.

El enmascaramiento de las transiciones electrónicas probables de las fases metaestables, por parte de las líneas de fluorescencia de la fase estable (tanto líneas R como satélites), disminuye la eficacia del análisis. La caracterización diferente surgida entre ambas técnicas, en el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1000°C, no es del todo clara. Por medio de la difracción de rayos X se caracterizaron las fases $\delta/\kappa/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que por medio de RFS, se identifica probablemente como una mezcla de fases $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la bibliografía actual referente a la emisión de fluorescencia en fases de alúmina, no ha sido fijada ninguna línea de fluorescencia de las fases $\delta/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que en principio, la similitud estructural entre fases $\delta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (altamente desordenadas) y fases $\kappa/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fases metaestables de mayor ordenamiento atómico) produciría gran similitud entre los espectros de fluorescencia.

La figura 54b, muestra los espectros de fluorescencia del material inicial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99,5%) estimulado por medio del Láser Ar^+ , en el rango de temperatura comprendido entre 700°-1000°C a temperatura ambiente, mostrando la fase de alúmina predominante según el análisis de los datos de XRD. Igualmente, en la figura 54a, se compara la estimulación de fluorescencia de la misma muestra con dos fuentes láser diferentes a temperatura ambiente (22°C) y a temperatura de nitrógeno líquido (-195°C). En este material de partida, los espectros obtenidos muestran una señal de intensidad de fluorescencia mayor que en el anterior material de partida, relacionado con un mayor ordenamiento de las estructuras que producen un mayor número de centros de fluorescencia.

El material de partida (espectro gris), muestra un ensanchamiento espectral heterogéneo, extendido en el rango 14000 y 14700 cm^{-1} , mostrando un máximo relativo a 14573 cm^{-1} bajo estimulación del láser verde. Mientras que el empleo del láser rojo (longitud de onda de 628 nm), el máximo surgió a 14623 cm^{-1} , revelando la diferente resolución espectral según la fuente de excitación empleada. Este pico espectral máximo se desvanece a 700°C (espectro verde claro), volviendo a surgir a 800°C. En esta temperatura, la resolución de los picos situados a 14624, 14560 y 14478 cm^{-1} junto a la presencia del fondo espectral, justifican la identificación de las fases $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de que el pico situado a 14478 cm^{-1} no correspondería, en principio, a ninguna de estas fases. Por medio de la estimulación a longitud de onda de 632 nm, la línea no aparece definida en el

espectro, incluso a temperatura de nitrógeno líquido, resultando el surgimiento de este pico en función del láser utilizado.

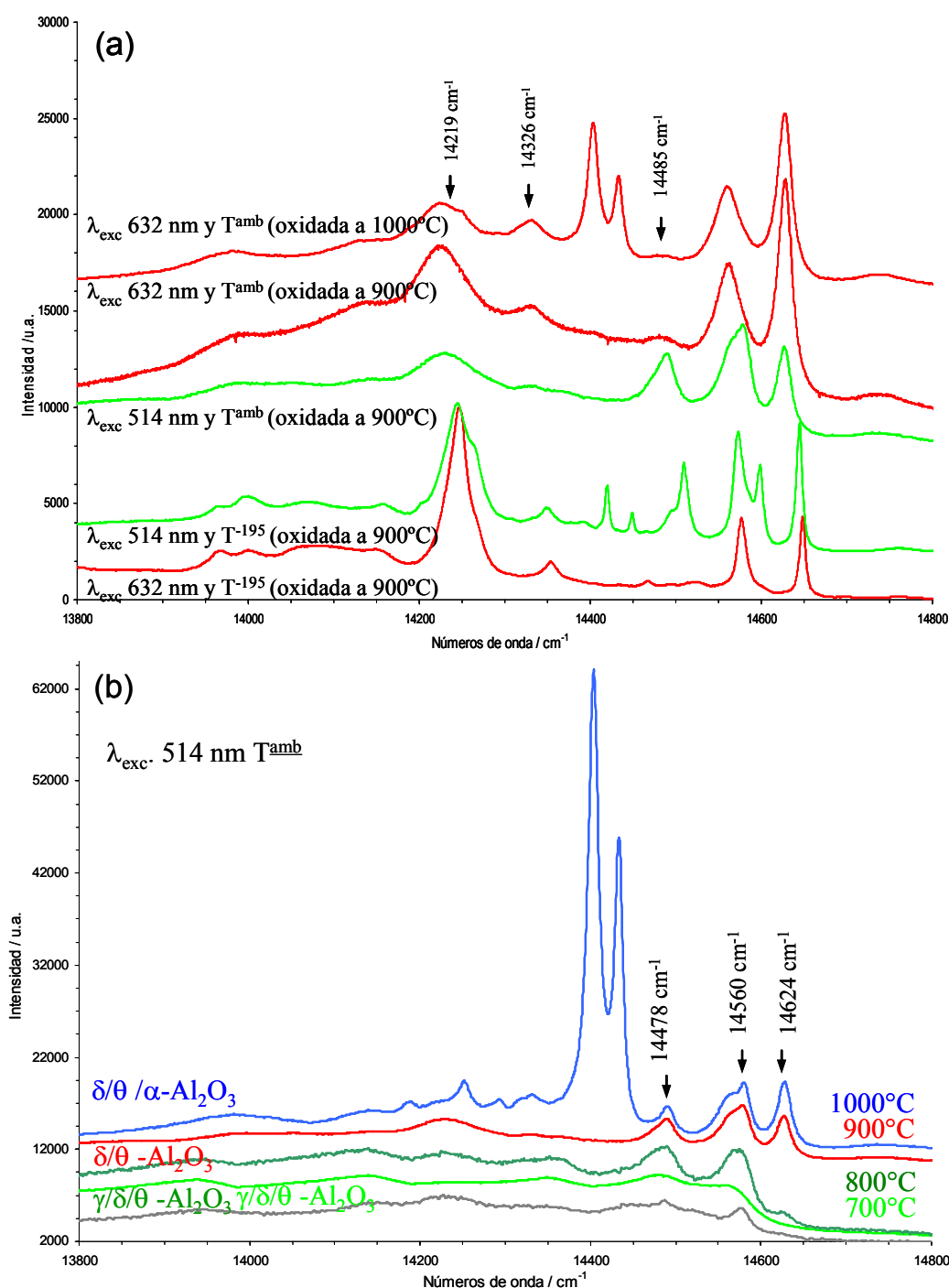


Figura 54. Espectros de fluorescencia del material de partida γ - Al_2O_3 (99,5%): **a)** muestra los espectros de fluorescencia emitidos a 900°-1000°C a 22° y -195°C usando Láser de Ar^+ ión y Ne-He. **b)** Muestra los espectros de fluorescencia en el rango de temperatura 700°-1000°C a 22°C (láser argón), mostrando la fase de alúmina predominante según el análisis de XRD.

En temperaturas superiores, ambos láseres detectaron este pico, aunque por medio del láser rojo, la resolución obtenida fue mínima. En el rango de temperatura de 900-1000°C, hay una diferencia marcada de resultados en la resolución de picos, en función de la fuente de excitación usada: He-Ne láser, longitud de onda de 623 nm y láser Ar⁺, longitud de onda de 512 nm. En la figura 54a, los espectros de fluorescencia se han obtenido por medio del láser He-Ne, observándose las líneas R₁-R₂ de fluorescencia de la transición electrónica ²E - ⁴A₂ del ión Cr³⁺ en las fases θ/α-Al₂O₃ ajustadas a 14626 y 14560 cm⁻¹, con un pico adicional a 14478 cm⁻¹. En cambio, por medio de láser Ar⁺, el pico fijado a 14560 cm⁻¹ se desdobra en 14578 y 14563 cm⁻¹. Un efecto similar se observa en la línea situada a 14226 cm⁻¹ (figura 54a).

La diferencia entre los espectros emitidos sugiere que la inversión cationica de la especie fluorescente en coordinación octaédrica y tetraédrica de la estructura desordenada tipo espinelas se estimula de distinta forma según la fuente de energía. La mayor resolución espectral del láser Ar⁺ indica que la línea ajustada a 14585 cm⁻¹ es una línea de fluorescencia, pudiendo ser relacionada con el desdoblamiento de la línea láser a 14560 cm⁻¹ y con las fases δ/θ-Al₂O₃.

La resolución espectral diferente entre distintas fuentes de rayo láser continúa y se incrementa a 1000°C, para la región espectral de aparición de fase θ-Al₂O₃ (14624, 14560 -desdoblándose a 14563 y 14580- y 14485 cm⁻¹), siendo prácticamente similares la resolución de las líneas R y satélites de la fase α-Al₂O₃ (14402 y 14432 cm⁻¹). La presencia exclusiva de la fase estable de alúmina aparece a 1100°C, aunque a 1000°C se detectó una pequeña cantidad de fase α-Al₂O₃, cuando se estimula la muestra por medio del láser verde en nitrógeno líquido. La cámara de temperatura controlada donde se monitorizaron los espectros en inmersión de nitrógeno líquido sufrió una inestabilidad térmica, al no observarse inversión de intensidad en los picos R de fluorescencia de la fase α-Al₂O₃, a 14402 y 14432 cm⁻¹.

La pareja de líneas R₁-R₂ de fluorescencia correspondientes a la transición electrónica ²E - ⁴A₂ del ión Cr³⁺ en la fase θ-Al₂O₃, surge a longitudes de onda de 14624 y 14560 cm⁻¹ en ambos materiales de partida, acorde con la bibliografía. Partiendo del precursor alúmina gamma, se aprecia un desdoblamiento de la línea

fijada a 14560 cm^{-1} : 14578 , 14563 cm^{-1} , debido probablemente, a la mayor cantidad de esta fase presente en la muestra y dependiente de la fuente de excitación empleada.

El desdoblamiento de parejas de líneas R se ha justificado en aleaciones tipo MCrAlY (Tolpygo *et al.* (101)), donde la gran cantidad de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presente en la capa de óxido muestra un estado diferente de tensión (parejas dobles de líneas R). La parte superior de la capa de alúmina (típica morfología de agujas) emite líneas R en distinta posición que la mayor parte de la capa de óxido, aunque en los espectros anteriores sólo se desdobla una línea y no la pareja de líneas. La discrepancia entre las líneas surgida en los distintos materiales en la región espectral de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su desdoblamiento puede aparecer en función del diferente tamaño de grano surgido y desarrollado en cada secuencia del material de partida.

El tamaño de grano diferente de la estructura tipo espinela, está asociado con las posiciones tetraédrica y octogonal de los iones Al^{3+} y O^{2-} en las subredes. Se produce un colapso al aumentar la temperatura de la estructura de la espinela al reducirse el área superficial y aumentar el ordenamiento de los iones Al^{3+} tetraédricos. Inicialmente la estructura espinela muestra un carácter tetragonal que se acomoda en una estructura de alúmina monoclinica (fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) y, finalmente, se transforma en la estructura hexagonal tipo corindón (fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Este tipo de transformación parcial podría producir estructuras transitorias con iones fluorescentes que emitan en tales posiciones espectrales. La línea surgida a 14478 cm^{-1} no aparece en ninguna referencia actual, pudiendo estar relacionada como un pico característico de la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, aunque al ser una estructura desordenada, no debería mostrar un pico espectral tan acentuado.

La posibilidad de señalar como picos R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en la fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ a las líneas surgidas a 14625 y 14560 cm^{-1} , justificaría las medidas entre XRD y RFS. De esta forma, el mayor ordenamiento atómico y presencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, se justificaría por una mayor resolución espectral, en cambio, la fase $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraría una menor resolución espectral, picos más anchos en similares rangos de emisión que la fase anterior. Las fases comentadas $\delta/\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ no han sido justificadas ni identificadas por espectros de fluorescencia. D. Renush

et al. (57), analizaron muestras con presencia de fase κ - Al_2O_3 identificada por marcas índice de XRD, sin encontrar ninguna línea de fluorescencia, resultando en principio, indistinguibles. La explicación más probable a la discrepancia entre espectros surge de la dificultad de determinar fases por medio de XRD cuando no existe suficiente cantidad de una fase, como ha ocurrido con el material de partida $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La asignación de la posición de las líneas de fluorescencia en cada mezcla de fases es diferente dependiendo de las distintas fases presentes, aproximando la posición de las líneas espectrales de cada fase. En la tabla 9, se compara la caracterización de las fases presentes en cada material de partida por medio de las dos técnicas utilizadas. En la misma tabla se resume las principales líneas de fluorescencia que caracterizan cada fase de óxido de aluminio identificada.

Tabla 9. Resumen de la caracterización de los polvos de alúmina por medio de RFS y XRD.

	200°C		700°C		800°C		900°C		1000°C		1100°C	
	LIFOS	XRD	LIFOS	XRD	LIFOS	XRD	LIFOS	XRD	LIFOS	XRD	LIFOS	XRD
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{AlO}(\text{OH})$	$\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{AlO}(\text{OH})$	γ	γ	$\gamma \theta \alpha$	γ	$\theta \alpha$	$\gamma \kappa \alpha$	$\theta \alpha$	$\gamma \kappa \alpha$	α	α
γ-Al_2O_3	γ	$\gamma \delta \kappa$	γ	$\gamma \delta \theta$	$\gamma \theta$	$\gamma \delta \theta$	$\theta \alpha$	$\delta \theta$	$\theta \alpha$	$\delta \theta \alpha$	α	α
<i>Posición de las líneas R de fluorescencia del Cr^{3+} en alúmina</i>												
γ-Al_2O_3	Ensanchamiento de la Banda Espectral entre 14000–14700 cm^{-1} Máximo Relativo a 14500 cm^{-1}											
δ-Al_2O_3	14478 cm^{-1}											
κ-Al_2O_3	Sin Líneas Distinguibles											
θ-Al_2O_3	R_1 a 14624 cm^{-1} R_2 a 14560 cm^{-1} Desdoblamiento R_2 en 14578 y 14563 cm^{-1}											
α-Al_2O_3	R_1 a 14432 cm^{-1} R_2 a 14402 cm^{-1}											

4.3. ANÁLISIS DE ESPECTROS RAMAN

En aleaciones formadoras de capas de alúmina tipo MCrAlY, la nucleación y desarrollo de óxidos diferentes en la superficie y dentro de la capa de óxido, está en función de los iones presentes en el material base, fenómenos de transporte, temperatura y tiempo. Comúnmente se detecta la formación de los óxidos de elementos en mayor proporción (Fe, Ni, Co y Cr), aunque también aparecen óxidos de elementos en menor proporción o incluso presentes como impurezas (Y, Ti, Zr, Hf y Mg) (84, 99, 171). Estos óxidos pueden ser caracterizados por sus espectros Raman (83, 86, 172-174) y, en determinados casos, por los espectros de fluorescencia, aunque en la práctica, se suelen presentar formando espinelas, más complicadas de interpretar al presentarse en menor proporción y tamaño, emitiendo espectros vibracionales de intensidad reducida. El desarrollo de una base de datos de referencia de los espectros Raman y Fluorescencia se desarrolló partiendo inicialmente de monocristales y polvos comerciales: TiO_2 , Fe_2O_3 , HfO_2 , Cr_2O_3 , NiO_2 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ítrio-Aluminio garnet YAG), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ítrio-aluminio perovskita YAP), MgAl_2O_4 , e $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

En la figura 55, se muestran las intensidades relativas de los espectros de fluorescencia estimulados por dos láseres diferentes a temperatura ambiente en monocristales de: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Zafiro -0001-), MgAl_2O_4 , YAG y YAP (-110 y 010-) producidos por el método “Czocharalski” (Mateck GmbH) con forma de cuadrados de 10x10x1 mm. Los espectros obtenidos se mostraron de acuerdo con la bibliografía de referencia consultada, hallando, en determinados casos, una dependencia de los espectros emitidos con la dirección cristalográfica y fuente de excitación (99). Cada material fue investigado con las dos fuentes de excitación disponibles, indicando siempre el láser verde mayor estimulación de la fluorescencia de las líneas R, aunque el láser rojo mostró una reseñable intensidad de líneas Raman alrededor de 15400 cm^{-1} .

La intensidad relativa entre los cristales YAP de diferente orientación cristalográfica resulta evidente, siendo de mayor resolución espectral en caso de la estimulación por medio del láser de menor longitud de onda, mientras que en YAG no muestra diferencia sustancial. En los espectros de los cristales YAP, se observa una marcada inversión de intensidades de los picos R de fluorescencia

(13786 y 13830 cm^{-1}) en función de la orientación cristalográfica, resultando este carácter extremadamente sensible para la caracterización de este óxido, siendo las líneas de emisión a mayor frecuencia ($\sim 15200\text{ cm}^{-1}$) menos determinantes, al coincidir en la región de mayor concentración de espectros Raman.

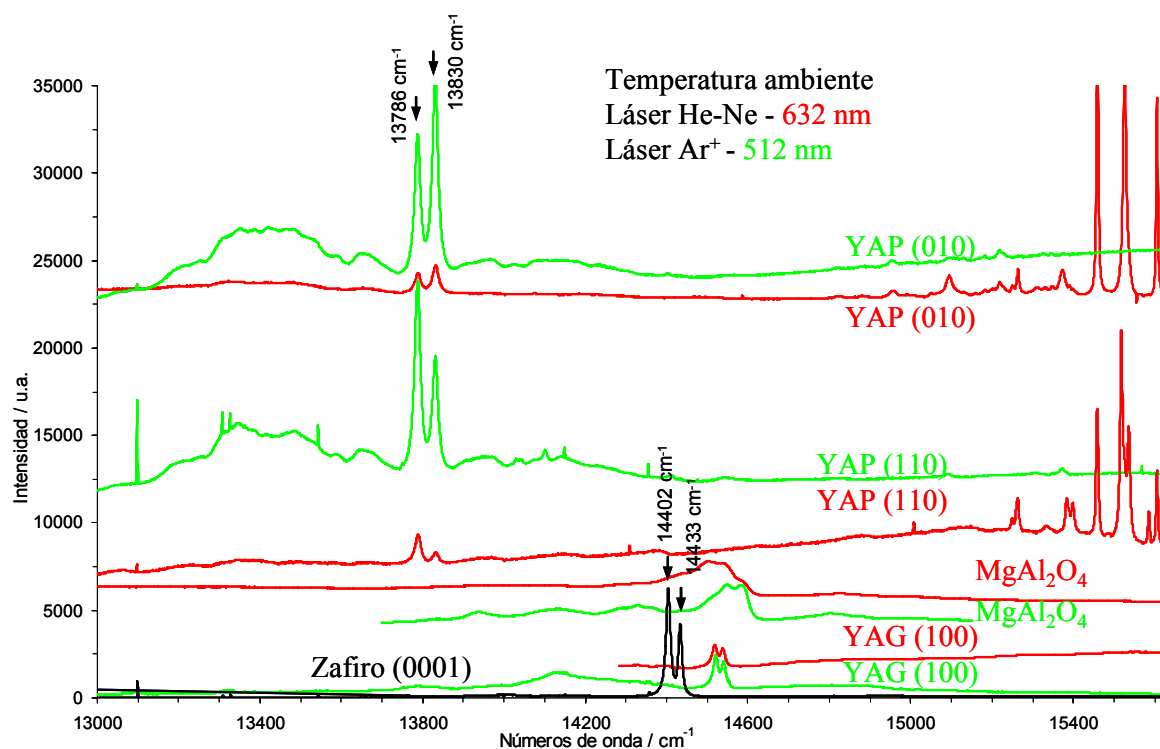


Figura 55. Dependencia de los espectros de fluorescencia con la fuente de estimulación usada, láser He-Ne y Ar^+ , a temperatura ambiente e intensidades relativas en: zafiro (0001), MgAl_2O_4 , YAG y YAP (110), (010).

En el caso del espectro de fluorescencia de los iones Cr^{3+} sustituidos en MgAl_2O_4 , se observa un intenso ensanchamiento de fluorescencia asociado a la transición electrónica $^4\text{T}_{2g}$ y $^4\text{A}_{2g}$ del ión cromo en el campo ligando débil, observando un efecto determinante en la resolución espectral, en función de la fuente de estimulación aplicada en las líneas R fijadas a ~ 14500 - 14650 cm^{-1} . En el caso de excitación con el láser He-Ne, el ajuste de picos R se ajustó a 14581 , 14535 , 14492 y 14430 cm^{-1} y, por medio del láser Ar^+ , los picos se ajustan a 14593 , 14542 , 14504 y 14441 cm^{-1} , difiriendo las medidas en la relativa intensidad entre picos y posición (se observa un salto de frecuencia entre picos de $\sim 12\text{ cm}^{-1}$). La resolución espectral es mayor, incluso en las líneas satélites situadas a 13925 , 14125 , 14321 y 14791 cm^{-1} , emitidas debido a imperfecciones en la red del cristal

y la coordinación de parejas Cr^{3+} - Cr^{3+} cercanas en la red (85). La diferencia entre los espectros emitidos sugiere que la estimulación con diferentes fuentes de energía afecta a la contribución de la especie fluorescente, debido a la peculiar inversión cationica (inversión parcial de Mg^{2+} y Al^{3+}) responsable de la estructura desordenada (posible coordinación octaédrica y tetraédrica) en estructuras tipo espinelas.

En la figura 56, se muestran los principales óxidos formados en las capas de alúmina, Fe_2Cr_3 , Fe_3O_4 , FeO , NiO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 , TiO_2 y Y_2O_3 . Los espectros raman de estos óxidos se obtuvieron, principalmente, de polvos sinterizados, aunque también se analizó monocristales. Se observa en los espectros Raman que la posición de las principales líneas raman de los óxidos analizados se sitúan lo suficientemente lejos de la región espectral luminiscente de la alúmina, para ser identificados sin interferencias de las líneas satélites.

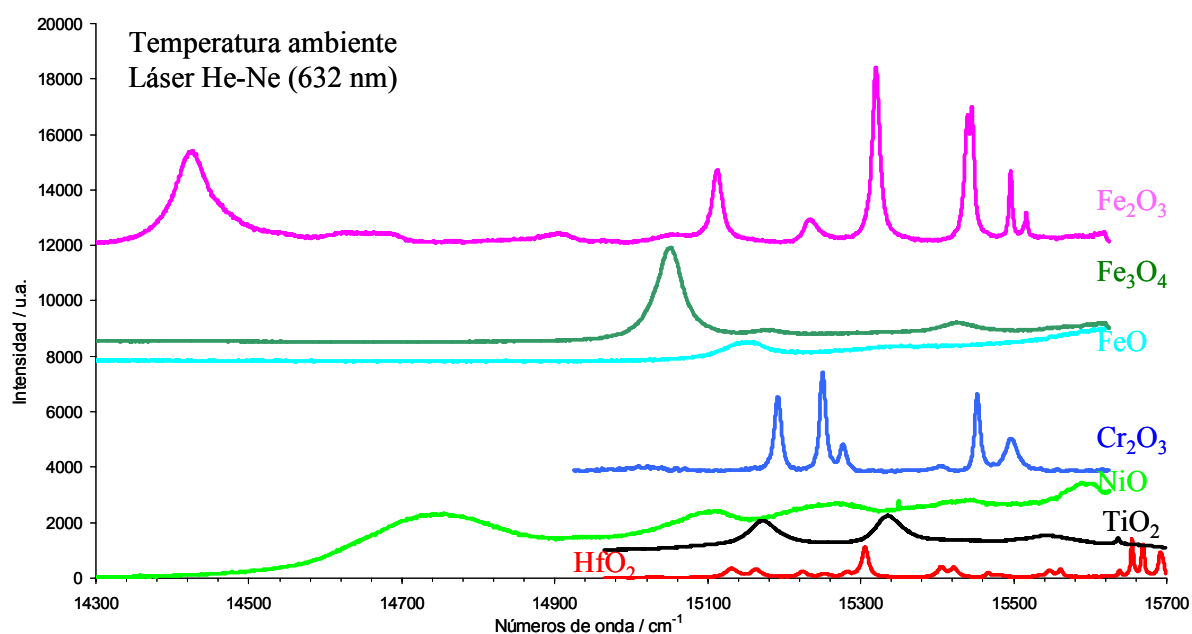


Figura 56. Espectros de difracción Raman de distintos óxidos comúnmente formados en las capas de alúmina y utilizados como estándares internos.

5.1. COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES

En la tabla 10, se muestra de forma detallada la composición química de las aleaciones tipo FeCrAlY investigadas. Las composiciones de las aleaciones difieren principalmente en los porcentajes y forma de adición de los elementos minoritarios, ajustándose a una composición de elementos mayoritarios del tipo Fe(18-21)%Cr(5-7)%Al en peso. En el rango de composición propuesto y en condiciones de oxidación a alta temperatura, sobre la superficie de las aleaciones se formará una capa de alúmina continua (89).

Tabla 10. Composición química en % peso de las aleaciones tipo FeCrAlY investigadas (Departamento de Análisis Químico, Juelich). Desviación relativa % masa: $\pm 25\%$ $C < 0,1$; $\pm 10\%$ $(0,1 \leq C \leq 1)$; $\pm 3\%$ $(C > 1)$.

		ALEACIONES COMERCIALES					
		PM 2Hf	PM 2Hf		ALUCHROM YHf		
SUMINISTRADOR		Aleación modelo	Plansee GmbH		VDM		
LOTE		HZH	JCT	CKW	HYH	HZG	JDB
ESPESOR NOMINAL		150 μm	150 μm	2 mm	50 μm	100 μm	1.5 mm
COMPOSICIÓN (%)	Fe	73	72	72,9	73,29	72	71,8
	Cr	17,5	18	19,9	20,85	20,40	21
	Al	7	5,6	5,3	5,05	5,55	6,5
	Ti	0,06	0,275	0,49	0,050	0,005	0,005
	Y	0,05	0,18	0,33	0,050	0,036	0,04
	Mn	0,06	0,045	0,085	0,21	0,19	0,14
	V	0,014	0,006	0,0065	0,06	-	0,071
	Hf	0,04	0,003	-	-	0,035	0,036
	Zr	-	0,0005	0,0013	0,04	0,055	0,056
	Ca	0,0015	0,004	0,0062	0,003	0,0001	0,0014
	Si	0,013	0,016	0,0077	0,13	0,29	0,25
	P	-	0,003	0,0020	0,012	0,011	0,1
	Mg	0,0004	0,0005	-	0,009	0,013	0,0085
	Y ₂ O ₃	0,15	0,48	0,48	-	-	-
	C	0,007	0,020	0,011	0,033	0,039	0,020
	S	0,004	0,005	0,002	0,002	0,001	0,0010
	N	0,0022	0,0052	0,005	0,006	0,009	0,005
	O	0,123	0,2453	0,31	-	0,0066	0,0016

La forma de añadir los elementos metálicos en estas aleaciones se produce por medio del proceso de pulvimetalurgia, en el caso de aleaciones tipo ODS (PM 2000 y PM), o por adición directa en una aleación de forja (Aluchrom YHf). La

forma de producción de las aleaciones da lugar a una marcada diferencia en las propiedades mecánicas del sistema metal-óxido (uno de los criterios de selección de los materiales), como se observará en el análisis de tensiones residuales generadas en las capas de alúmina.

Además del tipo de proceso de fabricación de la aleación, se tendrá en cuenta la influencia de las tensiones residuales en función del espesor del material base (tabla 10), velocidad de enfriamiento (en agua, en aire y en Ar-20%O₂), rango de temperatura (1100°-1200°C) y tiempo de oxidación/espesor de la capa de alúmina. El análisis de la cinética de oxidación y los fenómenos de transporte se llevó a cabo en condiciones de oxidación isoterma en el rango de temperaturas comprendido entre 800°-1200°C en Ar-20%O₂, en periodos cortos de oxidación donde el carácter multifásico de la capa de óxido es más relevante. El análisis de la morfología superficial, mecanismos de transporte, caracterización y evaluación del estado de tensión de la capa de óxido se investigó por medio de las técnicas SEM-EDX, XRD, SNMS y RFS.

5.2 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN

En la figura 57, se muestran los experimentos termogavimétricos realizados en tres aleaciones tipo lámina (lotes HZH, HZG y JCT), en el rango de temperaturas comprendido entre 800°-1200°C durante 72 horas en Ar-20%O₂.

La oxidación isoterma de las aleaciones muestra básicamente un comportamiento sub-parabólico, aunque a 800°-900°C, las curvas obtenidas se ajustan a un comportamiento parabólico, sin observar desprendimiento de partes de la capa de óxido en ningún experimento. En las aleaciones estudiadas, la mayor ganancia de masa corresponde a la mayor temperatura de oxidación, 1200°C, cuyo valor disminuye progresivamente con la temperatura. El mayor valor de ganancia de masa corresponde a la aleación Aluchrom YHf (lote HZG) a 1200°C, que exhibe un comportamiento homogéneo de la ganancia de masa frente a la temperatura. A pesar de la exclusiva formación de la capa de alúmina en los primeros periodos de oxidación, se ha observado la formación de óxidos de hierro, Fe₂O₃ y/o (Fe, Cr)₂O₃, localizados alrededor de defectos superficiales.

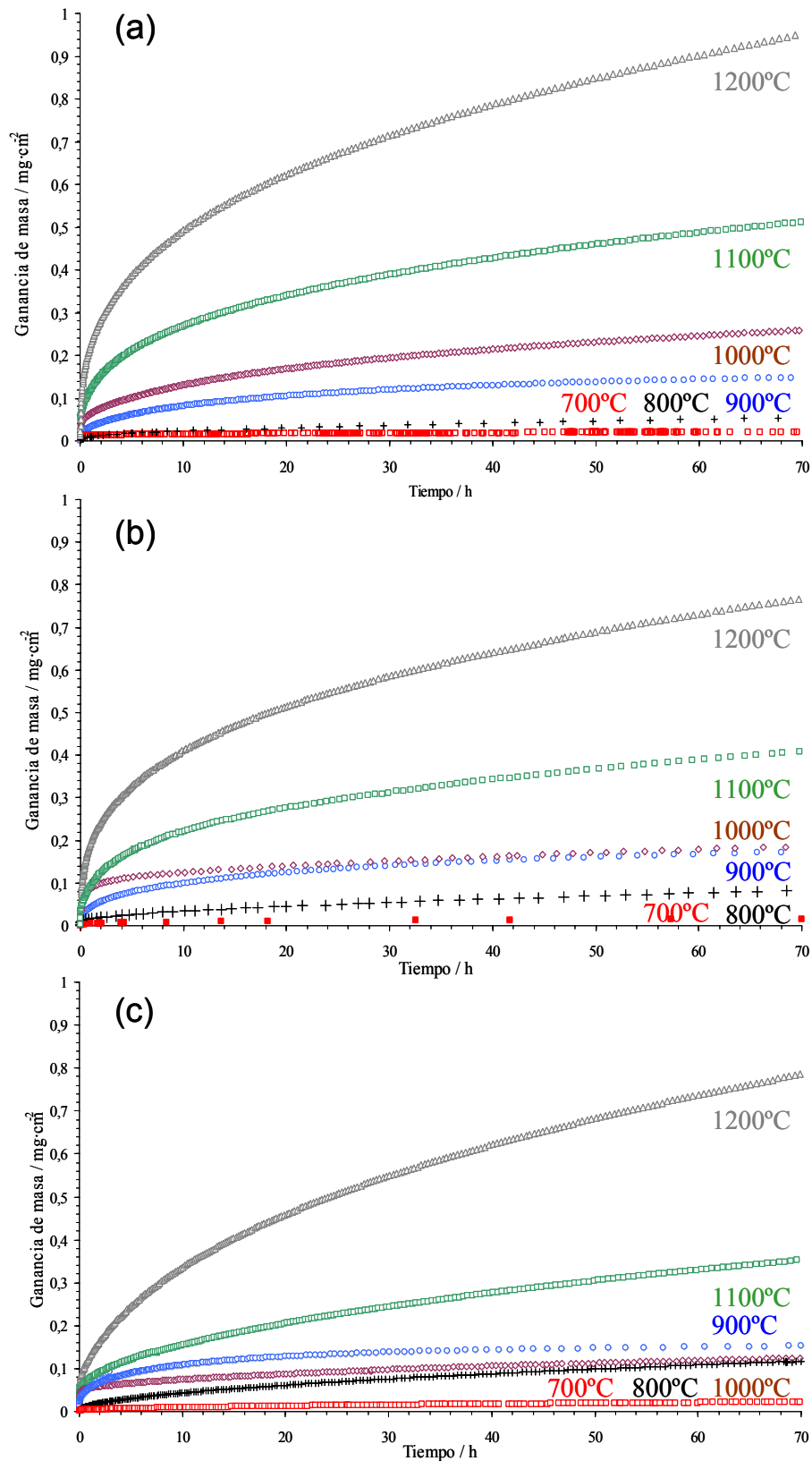


Figura 57. Ganancia de masa frente al tiempo, en espesores de aleaciones fabricadas en láminas, oxidadas isotérmicamente durante 72 horas en Ar-20%O₂. **a)** Aluchrom YHf; **b)** PM 2000 (lote JCT) y **c)** PM 2Hf (lote HZH).

En las aleaciones ODS (figura 57b y c), la ganancia de masa frente a la temperatura muestra un comportamiento similar al de la aleación Aluchrom en temperaturas superiores a 1000°C, mientras que a temperaturas inferiores se observa un comportamiento anómalo. El valor similar de la ganancia de masa a 900°-1000°C en la aleación PM 2000 (lote JCT) e incluso a 800°C, en el caso de la aleación PM 2Hf (lote HZH), está asociado a la formación y transformación de las fases metaestables que controlan el proceso de crecimiento de la capa de óxido. En el lote HZH, el valor de ganancia de masa a 900°C después de una hora de exposición, es mayor que a 1000°C, resultando en ambas temperaturas la formación de capas continuas de alúmina con distinta morfología.

A 700°C, no se detecta la formación de una capa de alúmina continua, aunque localmente se observa la nucleación preferencial de las fases metaestables alrededor de óxidos de hierro nucleados alrededor de los defectos superficiales del proceso de laminación en caliente, figura 58.

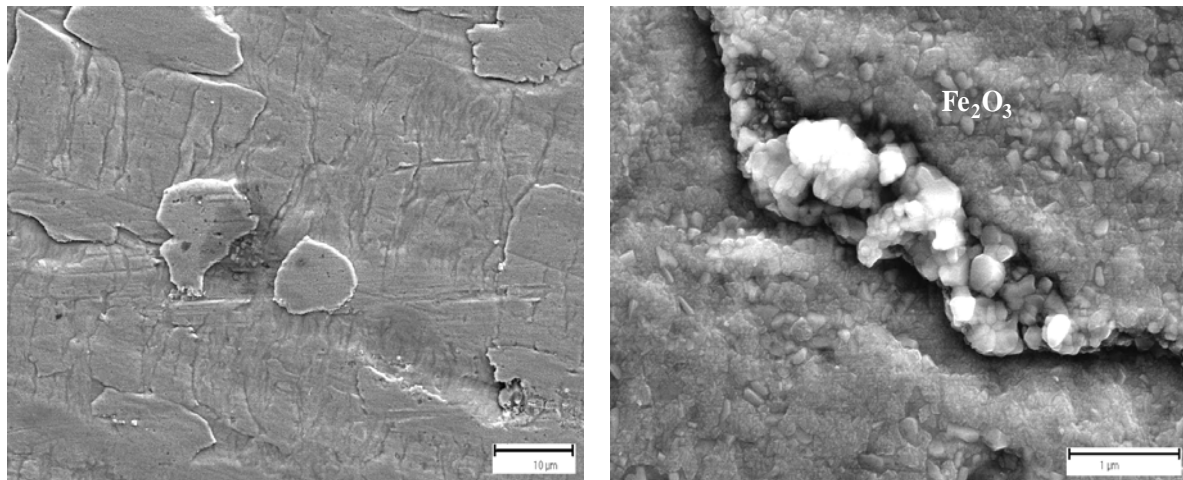


Figura 58. Imagen SEM de la morfología superficial de la capa de óxido formado sobre la aleación PM 2000 (lote JCT) a 700°C durante 72 h en Ar-20%O₂.

En la figura 59, el análisis metalográfico indica la presencia local de estructuras en forma de láminas o agujas en el lote HZG, dando lugar en los lotes HZH Y JCT (este último en menor medida), la formación de una capa continua con este tipo de estructura. En los rangos superiores de temperatura, 1100°-1200°C, no se observó este tipo de morfología tipo lámina, donde la capa de óxido muestra

una superficie plana formada por una capa homogénea y estable de fase alúmina alfa.

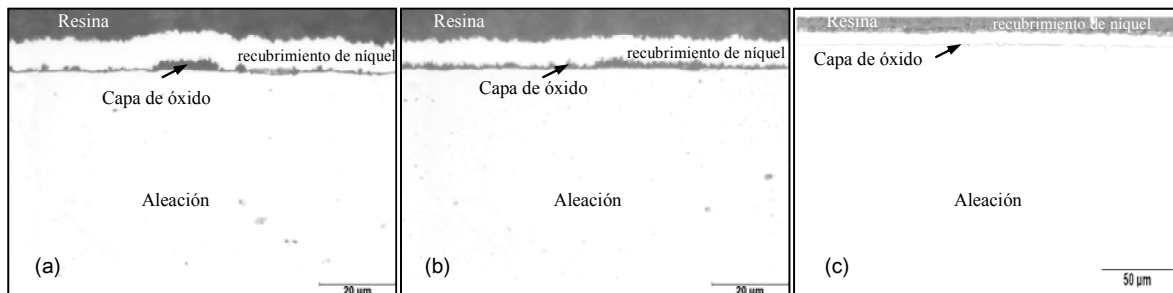


Figura 59. Micrografía óptica de la sección transversal de las aleaciones oxidadas a 900°C durante 72 h en Ar-20% O₂: **a)** Aluchrom YHf. **b)** PM 2000. **c)** PM 2Hf.

La extensión del crecimiento de la capa de óxido a través de fases metaestables de alúmina, en el rango de temperaturas comprendido entre 800°-1000°C, está en función del tiempo de oxidación y de la composición de la aleación. En el lote HZH, en la primera hora del proceso de oxidación a 1000°C, la ganancia de masa con el tiempo muestra un valor exponencial hasta estabilizarse. A 900°C este comportamiento se prolonga alrededor de 10 horas. El efecto observado es similar en el lote JCT, aunque menos acentuado.

La constante de la velocidad de oxidación se define como $(\Delta m)^2 = K_p t$ y puede describirse como un tipo de dependencia de la temperatura en una representación de Arrhenius, (K_p frente a t), como se muestra en la figura 60. En casi todas las temperaturas estudiadas, la velocidad de crecimiento disminuye con el aumento del tiempo de oxidación. En cambio, a 900°C se observa un salto en la pendiente de la curva, hecho indicativo de la actuación de los procesos de transformación de fases metaestables de alúmina caracterizados por una velocidad de crecimiento diferente. Se descarta la posibilidad de variación en el valor de K_p por el crecimiento de un óxido diferente a la alúmina, ya que la nucleación ocurre de forma puntual y no influye en la constante de crecimiento. El valor máximo de K_p corresponde a la temperatura de 1200°C en todas las aleaciones y en el mismo rango de valores, mostrando ligeras variaciones posiblemente relacionadas por procesos de difusión catiónica hacia el exterior de distintos elementos. Este valor, desciende con la temperatura a no ser que el crecimiento de la capa de alúmina se desarrolle a través de las fases metaestables.

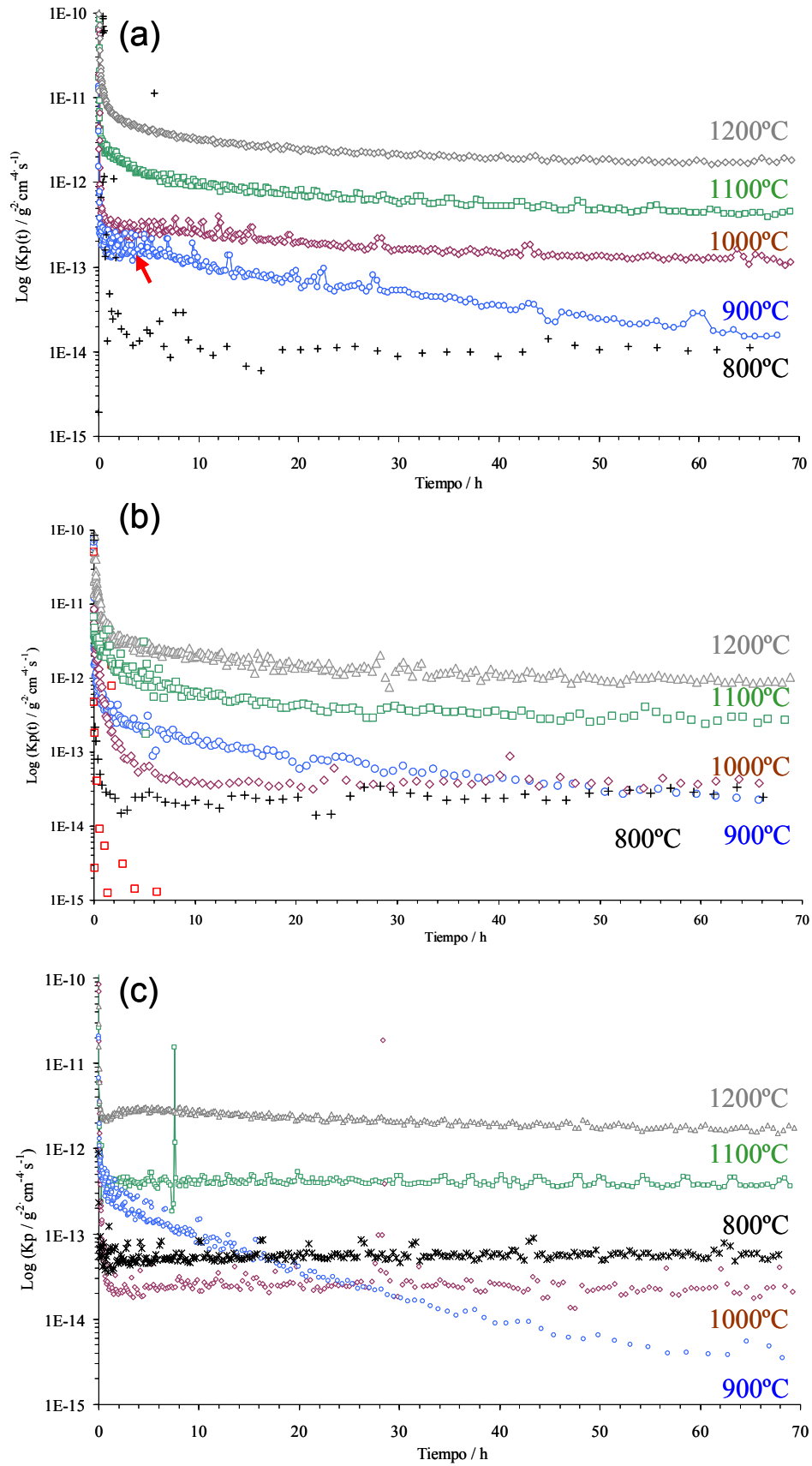


Figura 60. Dependencia de la temperatura y el tiempo de oxidación con la constante de velocidad en los mismos lotes de la figura 57: **a)** Aluchrom YHf. **b)** PM 2000. **c)** PM 2Hf

En la figura 60a, se observa una reducción en el valor de K_p con la temperatura, hecho comúnmente asociado al crecimiento de la capa de alúmina por medio de diferentes fases de la misma en función de la temperatura. La fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la fase precursora de las fases metaestables y estables de la alúmina. La flecha roja de la figura 60a, señala un notable cambio en la velocidad de crecimiento de la capa de óxido, indicando, probablemente, que ésta pasa a ser controlada por la fase alúmina alfa estable, siendo mínima la influencia de las fases metaestables en el crecimiento de la capa de alúmina.

El valor elevado observado en las tres aleaciones, en los primeros momentos del proceso de oxidación a 900°C , se debe probablemente, al crecimiento de la capa de óxido por la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (91), de cierta influencia en la capa de óxido de las aleaciones ODS. La apreciable disminución del valor de K_p a una determinada temperatura, está asociada al cambio de la velocidad de crecimiento al desarrollarse la capa de óxido por medio de la fase alúmina alfa. En las aleaciones ODS se observa un crecimiento de la capa de óxido por medio del crecimiento de la fase metaestable, resultando mayor un valor de K_p a 900°C que a temperaturas superiores. Se observan mayores valores de K_p en el rango de temperaturas comprendido entre $900^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$, de casi un orden de magnitud mayor a tiempos cortos de oxidación, siendo similar el valor para el lote PM 2Hf.

En cambio, las tres aleaciones estudiadas a temperatura de 800°C mantienen un valor constante de K_p en el tiempo, indicando un crecimiento exclusivo por medio de la fase alúmina gamma, efecto muy acentuado en el lote HZH (figura 60c). La extrapolación parabólica clásica, a cortos tiempos de oxidación, permite mayores velocidades de oxidación que las observadas en los valores mostrados, en cambio, la extrapolación parabólica describe prácticamente los valores de ganancia de masa, entre $1000^\circ\text{-}1200^\circ\text{C}$, descritos como procesos de difusión por vías rápidas. El característico valor de la constante de oxidación con el tiempo, entre $800^\circ\text{-}1000^\circ\text{C}$, se describe como un proceso de crecimiento de la capa de óxido por medio de la difusión catiónica hacia el exterior de la capa de óxido. Este valor resulta fuertemente dependiente del tiempo de oxidación, debido a la modificación del proceso de difusión catiónica hacia el exterior por un proceso de difusión iónica hacia el interior de la capa de óxido.

Trascurrido cierto periodo de oxidación a 1200°C, determinados lotes con un espesor $\geq 100\mu\text{m}$ muestran una deformación plástica extendida a toda la muestra, detectable tras una simple inspección visual. Se ha podido observar la dependencia del grado de deformación con el tiempo de oxidación ya que, hasta menos de 10 horas de oxidación, no se detecta ningún tipo de deformación plástica. Durante los periodos de enfriamiento, la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del metal y del óxido, promueve la contracción del óxido debido a la sensibilidad a la termo-fluencia del metal, sin poder explicar el grado de deformación mostrado en la figura 61a. Las aleaciones tipo ODS muestran una menor sensibilidad frente a la fluencia, sin indicaciones de deformaciones visibles mediante inspección visual. Incluso bajo las condiciones de enfriamiento más severas, donde no se permite la aportación del proceso de relajación elástica, las aleaciones ODS permanecen intactas, como se muestra en la figura 61b.

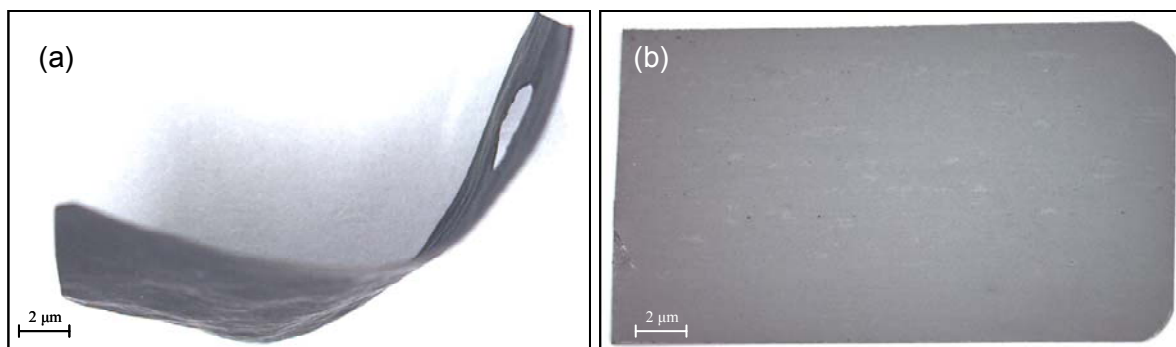


Figura 61. Imágenes ópticas de las aleaciones FeCrAlY oxidadas a 1200°C durante 72 h en aire y enfriada en agua. **a)** Aluchrom YHf totalmente deformada. **b)** PM 2000 intacta.

En la figura 62, la sección transversal de una muestra del lote HYH, de 50 μm de espesor, indica el grado de deformación de la lámina y de la intercara capa de óxido-metal. La deformación de la intercara capa de óxido-metal muestra un ondulamiento, detectable prácticamente en todas las probetas, entre 1100°-1200°C, independiente del espesor y de la composición del metal, aunque sí está relacionado con el espesor de la capa de alúmina. En todos los experimentos de oxidación, la capa de alúmina permanece intacta y en contacto con la superficie de la aleación.

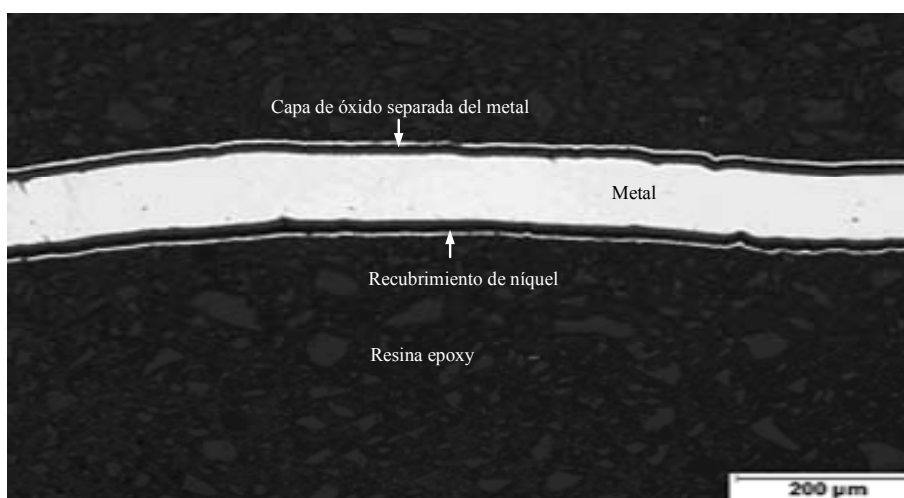


Figura 62. Imagen de microscopía óptica de la sección transversal del lote HYH (Aluchrom YHf, 50 μm) a 1200°C durante 100 h en aire, denotando macro y micro-deformación plástica.

5.3 CARACTERIZACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA CAPA DE ALÚMINA

La capa de alúmina formada entre 800°-1200°C sobre la superficie de la aleación se caracterizó por medio de las técnicas de XRD, EDX y por medio de la técnicas RFS y RS, técnica complementaria para la caracterización de fases de la alúmina y óxidos. El análisis por medio de XRD está limitado en muestras con un espesor de la capa de alúmina reducido, es decir, se desestimó su empleo en el análisis a temperaturas inferiores de 900°C y tiempos de oxidación menores de 72 horas. Además, la formación de capas de alúmina heterogéneas compuestas por distintas fases de la alúmina, dificulta la obtención de una señal de intensidad suficiente en los espectros de difracción a temperaturas menores de 1000°C. En un rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1200°C, la capa de alúmina está formada exclusivamente por la fase alúmina alfa. En cualquier lote estudiado y, dependiendo de la composición de la aleación, se observa una dependencia con el tiempo en la formación de los óxidos.

En la figura 63, se muestran los espectros de difracción de la capa de alúmina formada en las aleaciones a 1200°C durante 3 horas. Los espectros obtenidos indican la formación de una capa de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la presencia de débiles picos de espinelas tipo MgAl_2O_4 (lote HZG) y $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (lote JCT). Como se observa en las líneas de difracción a 72 horas, la formación de estos óxidos se

desarrolla en función del tiempo, con una mayor definición de la intensidad de las líneas a 72 horas. En el lote HZH se identificó una presencia exclusiva de la fase α -Al₂O₃.

La intensidad de las líneas de difracción aumenta con el incremento del tiempo de oxidación, a excepción de las líneas fijadas a $2\varphi=45, 65$, las cuales muestran el metal base, decreciendo en intensidad con el incremento del espesor de la capa de alúmina. Estas líneas (flechas de color azul) son de máxima intensidad en la aleación PM 2000, identificando una orientación preferencial de los granos de alúmina a (100) y (110), debido al proceso de producción de laminación en caliente, al orientarse los granos en la dirección de laminación.

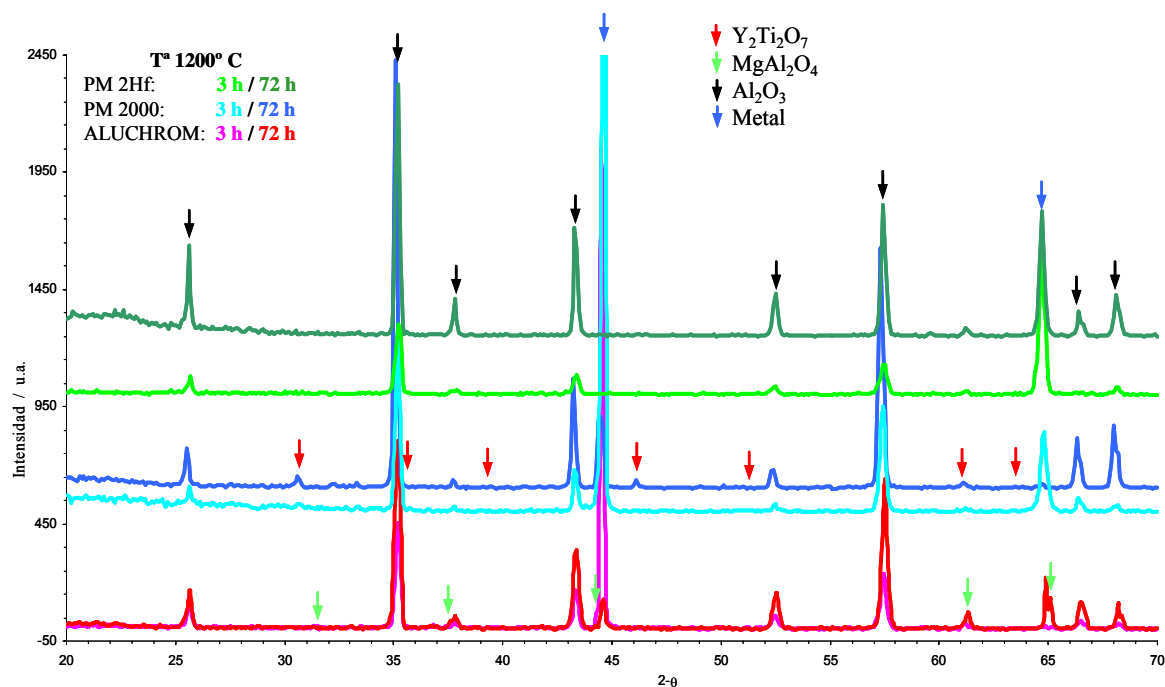


Figura 63. Espectros de difracción de rayos X obtenidos de los lotes tipo lámina a 1200°C en aire a 3 y 72 h. La capa de alúmina alfa muestra la presencia espinelas en función de la composición.

A. Dimyati *et al.* (84, 120) encontraron la formación de espinelas MgAl₂O₄ en las aleaciones base hierro, formando una capa continua en la parte externa de la capa de alúmina, en función del tiempo. La difusión de magnesio hacia el exterior de la capa de óxido se observa en un amplio rango de temperaturas, incluso a 900°C.

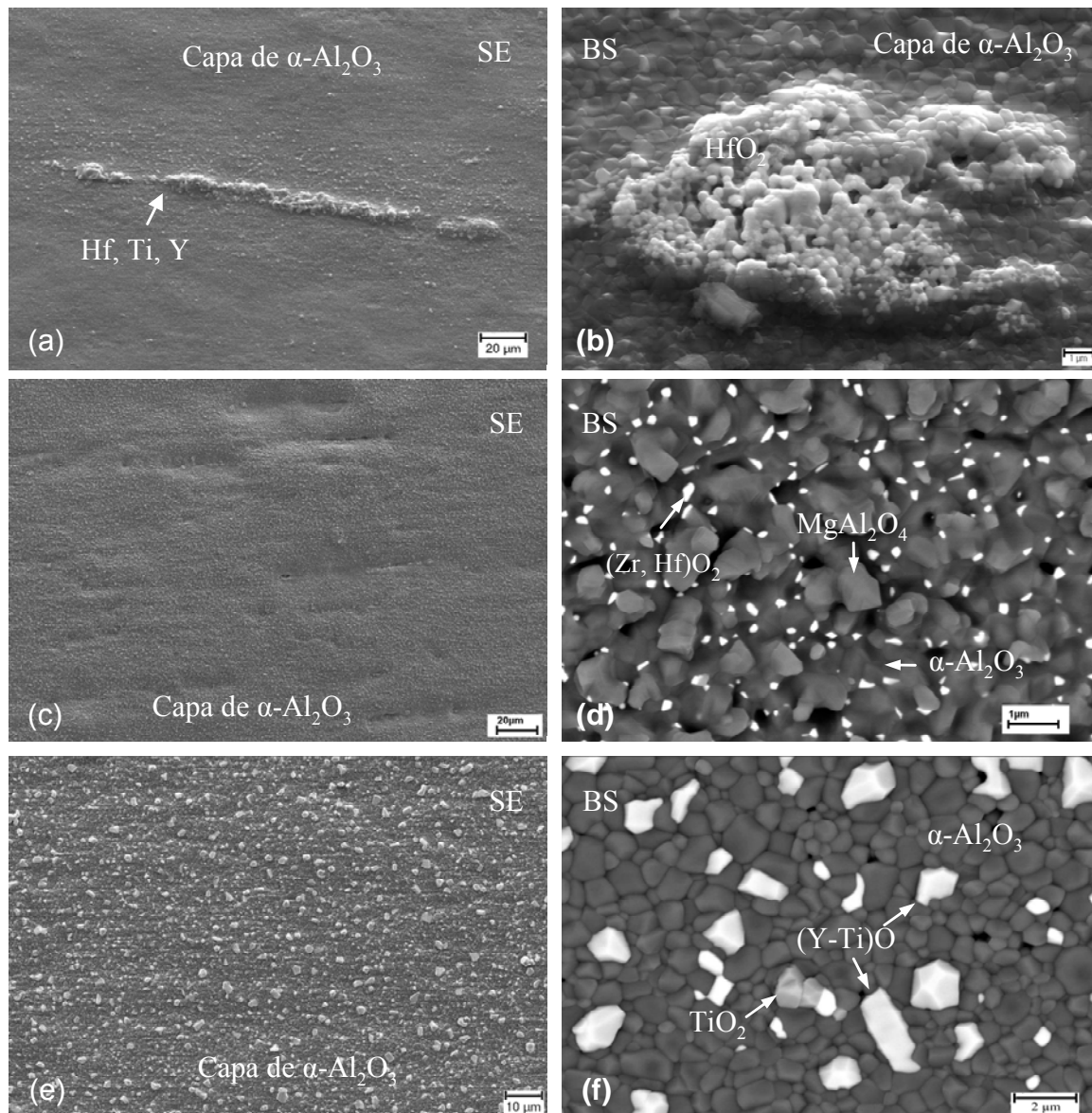


Figura 64. Imágenes SEM y análisis EDX de la morfología superficial de la capa de óxido formada durante la oxidación isoterma a 1200°C en Ar 20%O₂ durante 72 horas, excepto en la figura 64c, oxidada durante 200 horas: **64a-b)** Lote HZH; **64c-d)** Lote HZG; **64e-f)** Lote JCT.

La formación de los óxidos mixtos del tipo YAlO son bastantes comunes en las aleaciones ODS, aunque la formación de óxidos del tipo Y₂Ti₂O₇ resulta menos común. La identificación de este tipo de óxido en la capa de alúmina se comprende al analizar morfológicamente la superficie de las aleaciones (figura 64d). Los granos de estas espinelas se encuentran distribuidos homogéneamente sobre la superficie de la capa de alúmina, junto a la presencia de cantidades importantes de óxidos de zirconio y de hafnio, con un tamaño de grano menor.

La capa de alúmina en las tres aleaciones muestra en principio superficies planas, aunque el lote HZG presenta una cierta deformación superficial. El lote HZH muestra una variedad de óxidos de gran tamaño distribuidos irregularmente sobre la superficie, aunque el óxido más común encontrado es TiO_2 , de tamaño similar al encontrado en el lote JCT, donde la mayor concentración es $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

El estudio metalográfico y el análisis EDX de la sección transversal de la capa de óxido a 1200°C muestra en el lote HZH (PM2Hf) una capa homogénea, adherente y continua de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, similar al resto de los lotes. En el caso de PM 2000, el análisis destacó la presencia de granos de $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sobre la superficie del óxido, indicado en la figura 65a. Además, se detecta la presencia en la intercara capa de óxido-metal de espinelas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ junto a cierto gradiente de porosidad a través del espesor de la capa de óxido. El lote HZG, muestra la presencia de magnesio asociado a una porosidad elevada en la parte externa de la capa de alúmina, incluso a cortos periodos de oxidación de 3 horas (figura 65b).

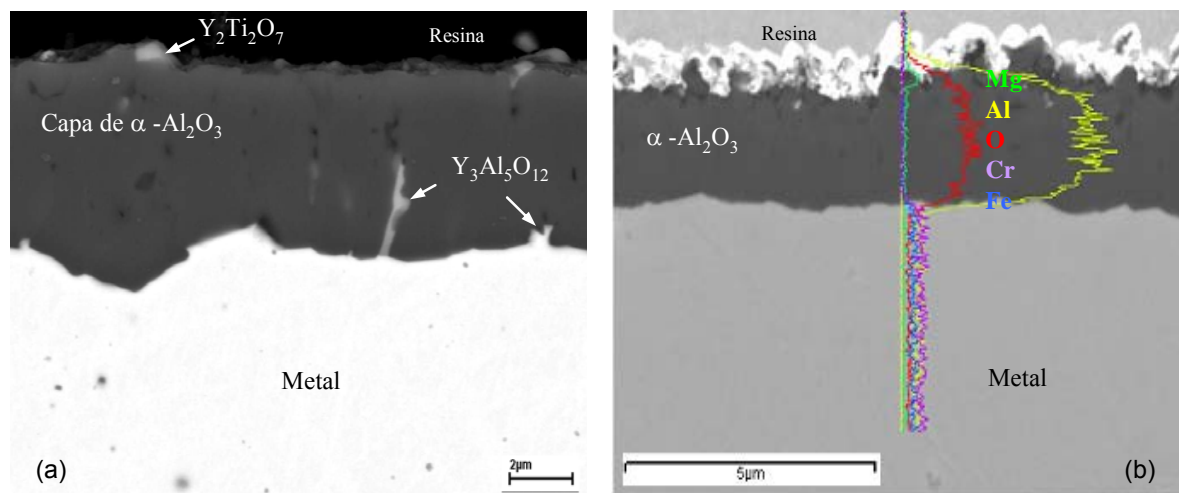


Figura 65. Análisis EDX de la sección transversal de la capa de óxido en las aleaciones tipo lámina a 1200°C en $\text{Ar-20}\%\text{O}_2$: **a)** PM 2000 durante 72 h (JCT); **b)** Aluchrom YHf a 3 h (HZG).

El análisis de las capas de alúmina formadas durante la oxidación isoterma (72 h) se llevó a cabo en largos periodos de oxidación para asegurar cierta sensibilidad en las mediadas por XRD. Los resultados expuestos en la figura 66, revelan, en todos los casos, la presencia mayoritaria de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a pesar de que ciertas líneas de difracción señalan la presencia minoritaria de fases

metaestables, además, el salto en la posición de las líneas de difracción sugiere la presencia de otra fase de alúmina en la capa de óxido. La mayor intensidad de estas líneas ($2\theta = 30,8, 33,2, 46$ y 48) corresponde a la aleación PM 2000, indicando la presencia del pico situado a $2\theta = 33$ en las tres aleaciones. Ciertas líneas de difracción fijadas para las fases metaestables de la alúmina, cuya intensidad y resolución disminuye con el tiempo, resultan suficientes para identificar este tipo de fases, en concreto la fase θ - Al_2O_3 , evitando la necesidad de fijar todas los posibles picos de difracción (4).

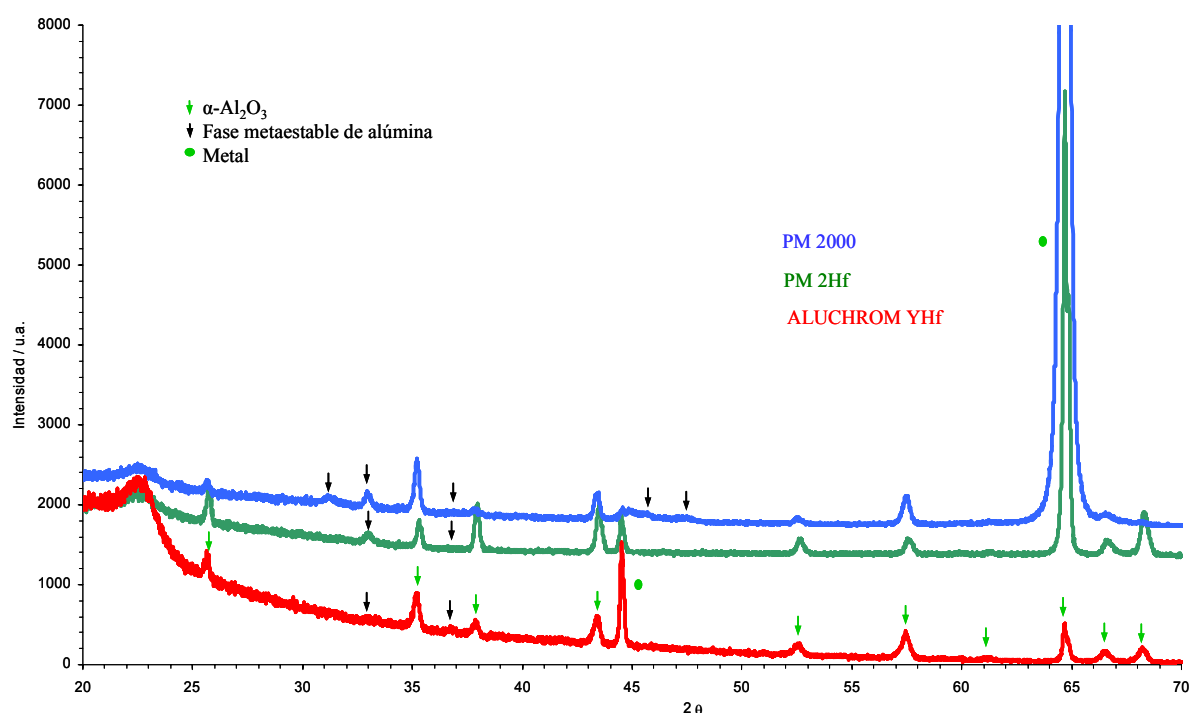


Figura 66. Espectros de difracción de Rayos X de la capa de óxido formada sobre las aleaciones FeCrAlY tipo lamina, oxidadas a 900°C en aire durante 72 h.

A pesar de que los datos obtenidos por análisis XRD no pueden ser considerados cuantitativamente, sí dan una clara información con respecto a la dependencia en el tiempo de la fase metaestable. En la figura 67, se muestra el análisis de la morfología superficial por medio de SEM (SE) y el análisis EDX (de electrones retro-difundidos, modo BS) de las mismas muestras de la figura 66.

Se observa en las dos aleaciones ODS estudiadas, una distribución uniforme de estructuras en forma de láminas o agujas sobre la superficie de la capa de óxido, figuras 67a-b y 67e-f, típica estructura asociada a la presencia de

la fase θ - Al_2O_3 . En cambio, en la aleación Aluchrom YHf la presencia de este tipo de estructuras se sitúa localizada en nódulos y/o en líneas producidas en el proceso de laminación, figuras 67c-d.

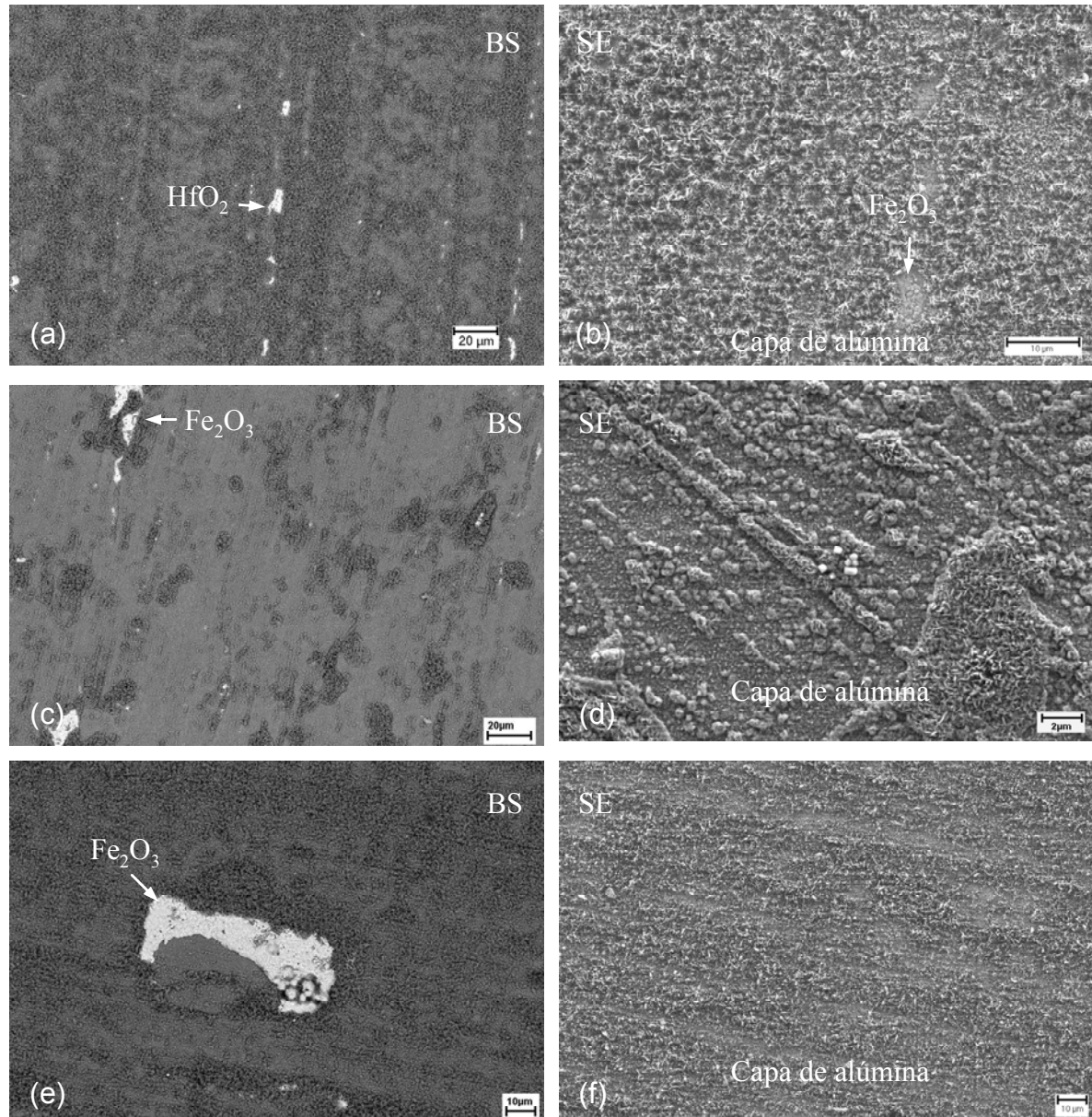


Figura 67. Imágenes SEM y análisis EDX (identificado como modo SE y BS respectivamente) en distintas resoluciones. La morfología y distribución de la capa de alúmina a 900°C en Ar-20%O₂ se estudia en las aleaciones **a-b)** PM 2Hf; **c-d)** Aluchrom YHf; **e-f)** PM 2000.

Por medio del análisis EDX, La aleación Aluchrom YHf resalta por la presencia de magnesio en las zonas donde la formación de estructuras en forma de láminas o aguja se encuentra de forma mayoritaria, siendo imperceptible en la

superficie normal de la capa de alúmina. La presencia de los óxidos de hierro es común en todos los lotes analizados, aunque en el lote HZH, se observa la formación de óxidos de hafnio puntualmente, probablemente debido a heterogeneidades de la aleación.

5.3.1 CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DE ALÚMINA POR MEDIO DE RFS Y SEM.

El estudio de la superficie de la capa de alúmina se caracterizó por medio de las técnicas de microanálisis RFS y SEM, en el rango de temperatura comprendido entre 800°-1200°C. La diferente morfología de las fases de alúmina se relaciona con los espectros de fluorescencia característicos obtenidos.

La relación entre la cantidad de fases α/θ -Al₂O₃ presente en la capa de óxido, se indica cualitativamente por medio de la intensidad relativa exhibida por la pareja de líneas R de fluorescencia (I_{R2}/I_{R1}). En el caso de las fases γ/δ -Al₂O₃, la ausencia de líneas características de fluorescencia limitó el análisis de la intensidad relativa entre fases. La intensidad del ensanchamiento de la banda espectral es una indicación de la presencia de las fases con un grado de desorden y porosidad elevado.

El análisis espectroscópico de la aleación PM 2000 está resumido en los espectros mostrados en la figura 68. La obtención de cierta intensidad y resolución espectral surgió a partir de 800°C, identificando el ensanchamiento típico espectral como fase γ -Al₂O₃ (entre 14300 y 14700 cm⁻¹) con máximos relativos a 14620, 14520 y 14400 cm⁻¹. La posición de estos picos espectrales sugiere la presencia mínima de la fase alúmina alfa, indicada por el abultamiento de las líneas R a 14400 cm⁻¹. La pareja de líneas R del ión Cr³⁺ en α -Al₂O₃ no está enfocada según los parámetros de ajuste de picos de fluorescencia señalados en la tabla 8.

La presencia de la fase θ -Al₂O₃ se indica únicamente por la línea R₁ situada a 14620 cm⁻¹, debido a que la línea R₂ se solapa por el ensanchamiento de la banda espectral, con un máximo a 14520 cm⁻¹, identificada como fase γ -Al₂O₃. La falta de resolución espectral de las líneas R, indica una débil distribución de iones fluorescentes en la estructura cristalina. Según se aumenta el rango de

temperaturas, disminuye, paulatinamente, el ensanchamiento espectral, sugiriendo la transformación de la fase alúmina gamma y la formación de fase estable alúmina alfa, siendo esta última fase la única presente a partir de 1000°C. Localmente, se ha detectado la presencia de fase θ -Al₂O₃, al realizar micro análisis puntuales.

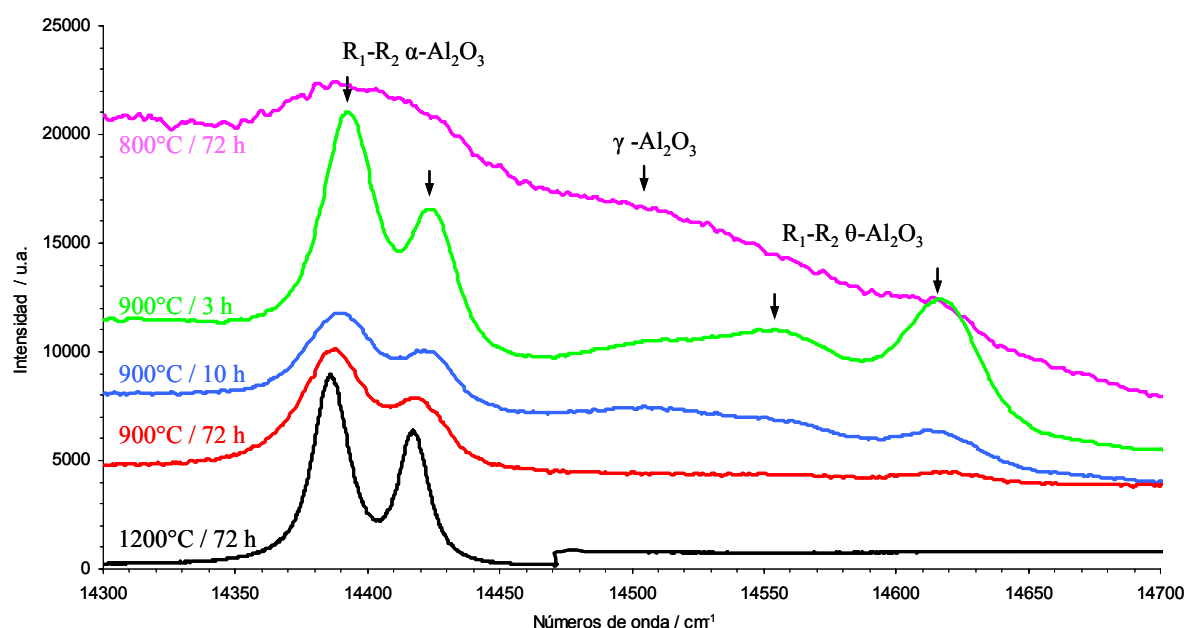


Figura 68. Espectros de fluorescencia del ión Cr³⁺ en alúmina representativos de la superficie de la capa de óxido formada entre 800°-1200°C en la aleación PM 2000 en Ar-20%O₂. La pobre resolución espectral indica estructuras cristalinas con un alto grado de desorden.

A 900°C, la situación en los periodos iniciales de oxidación sugiere la presencia de la pareja de líneas R₁/R₂ del ión Cr³⁺ en alúmina, en las fases θ/α -Al₂O₃. La fase γ -Al₂O₃ se ha identificado por la presencia del ensanchamiento característico de la banda espectral de una intensidad notable. La fase θ -Al₂O₃ es la de mayor proporción relativa, indicada por la mayor intensidad de emisión de las líneas R y por la presencia de un tercer pico alrededor de 14500 cm⁻¹. Debido al ensanchamiento espectral producido por la fase alúmina gamma, se ve afectada la posición y resolución espectral de los demás picos, asumiendo el pico espectral fijado a 14500 cm⁻¹ como indicador de presencia masiva de la fase θ -Al₂O₃, e incluso la presencia de otra fase, probablemente δ -Al₂O₃.

La posición de las líneas R de la fase θ - Al_2O_3 se ve afectada por la presencia de varias fases metaestables, introduciendo un estado de tensión que produce la variación en la posición de las líneas de frecuencia y el ensanchamiento de los picos, resultando un valor de tensión a compresión de 0,8 GPa. La transformación de fase metaestable en la fase estable se hace relevante transcurridas 72 horas, donde la relación de intensidad de las líneas R de α/θ - Al_2O_3 aumenta en varios órdenes de magnitud, incrementando las resoluciones espectrales de las líneas R de la fase θ - Al_2O_3 .

El análisis de los espectros de fluorescencia permite el estudio morfológico y la caracterización de la superficie de la capa de alúmina, entre 800°-900°C según la figura 69.

A 800°C, se observa la capa de óxido formada por estructuras en forma de láminas de diferentes dimensiones y espesores (figura 69b), con la típica morfología asociada a las fases γ/θ - Al_2O_3 . Se han relacionado las pequeñas dimensiones y estructura de los granos con la fase precursora γ - Al_2O_3 . Esta fase parece ser una mezcla de granos equiaxiales asociados a la fase α - Al_2O_3 y a unos granos tipo láminas asociados a la fase θ - Al_2O_3 , (94-96). Este tipo de morfología se mantiene presente a 900°C junto a una distribución menos homogénea sobre la superficie de la capa de alúmina, donde son visibles los granos de la fase α - Al_2O_3 (figura 69d). Para esta temperatura, la morfología de la capa de alúmina indica una homogeneidad mayor, en función del tiempo, donde los granos de la fase alúmina se transforman en granos de la fase alúmina alfa, de tal forma que, los granos de la fase θ - Al_2O_3 se mantienen exclusivamente en la parte externa de la capa de óxido (figura 69f).

La disminución del espesor y el aumento del tamaño de las estructuras tipo lámina, junto a la disminución de su presencia en la superficie de la capa de óxido, justifican la mayor resolución y la menor intensidad de los espectros de fluorescencia mostrados anteriormente. La disminución de la cantidad de estructuras tipo lámina revela una ligera tendencia al retardo de la transformación de fase en la dirección de laminación del material (figura 69g), presentando una capa homogénea de fase estable y permaneciendo la fase metaestable en la parte externa.

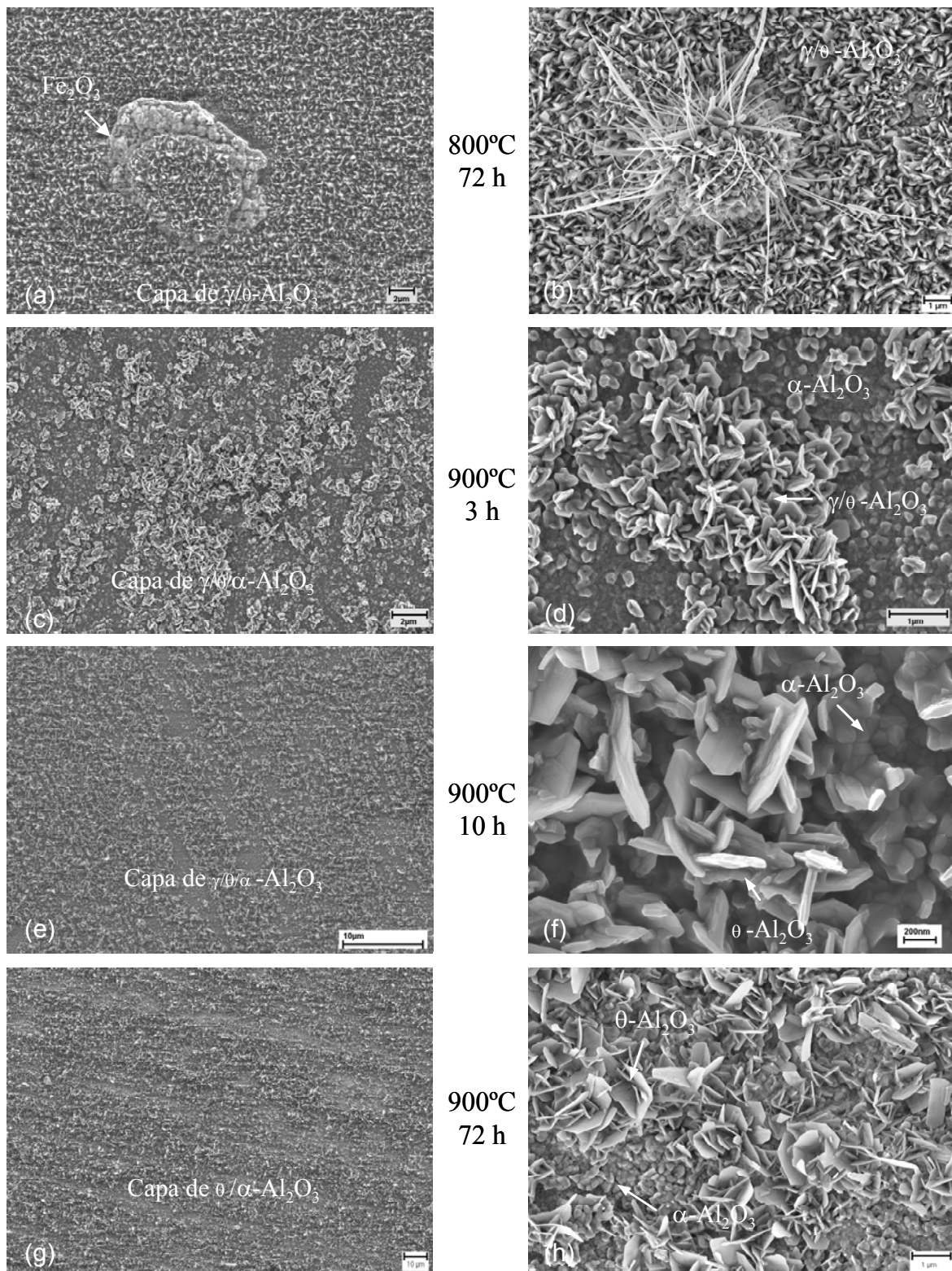


Figura 69. Imagen SEM de la superficie de la capa de óxido formada sobre la aleación PM 2000 entre 800°-900°C en Ar-20\%O_2 : **a-b)** 72 h a 800°C; y a 900°C: **c-d)** 3 h; **e-f)** 10 h; **g-h)** a 72 h. A 800°C se forma de una capa continua de fase metaestables de la alúmina, en cambio a 900°C se forma desde los primeros periodos de oxidación la fase estable alúmina alfa.

El análisis espectroscópico de la aleación PM 2Hf, muestra un comportamiento similar de la capa de alúmina que en la aleación PM 2000. En las áreas homogéneas de la capa de óxido de estas dos aleaciones se caracterizó la misma distribución y proporción de fases presentes, mostrando discrepancias entre los espectros de fluorescencia obtenidos en áreas localizadas, con los de un área de distribución homogénea.

En la figura 70, se reproduce la diferencia de intensidad y resolución de las distintas fases en áreas localizadas, donde la nucleación preferencial de fases metaestables aparece en puntos preferenciales para la iniciación de la transformación de fase y áreas homogéneas, donde la menor nucleación de fases metaestable retrasa la aparición de la fase estable. Es decir, en el espectro verde claro, se observa perfectamente definida la pareja de líneas R de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, en el espectro verde oscuro no se definen las líneas y la resolución de líneas de fases $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ permanece constante.

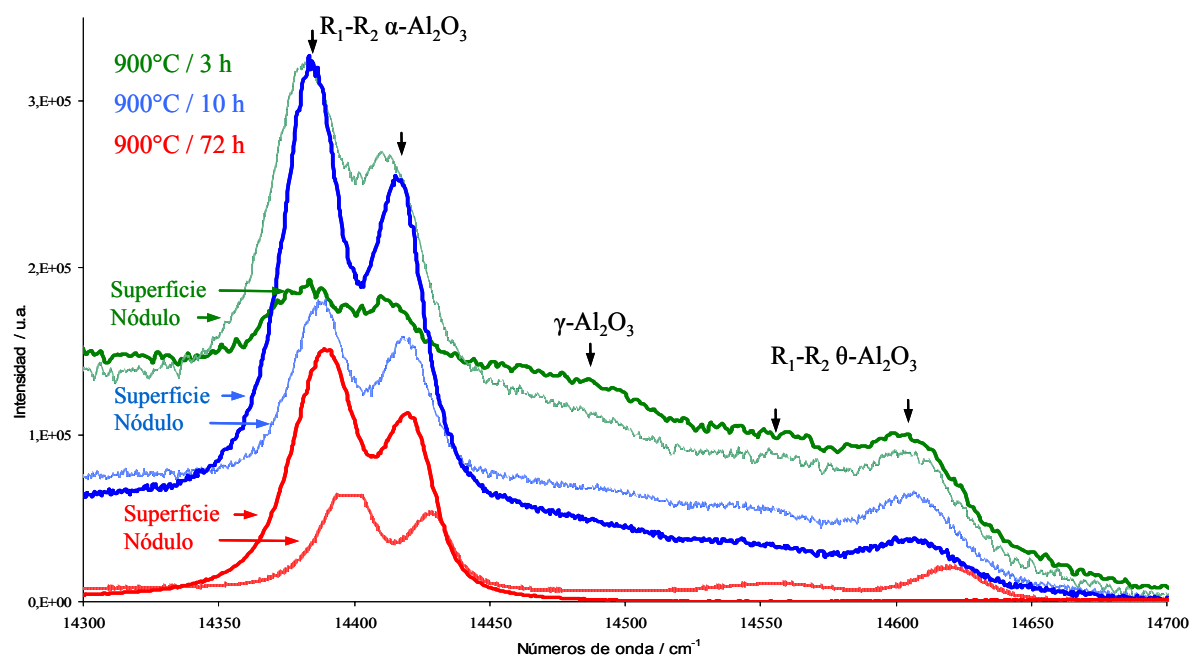


Figura 70. Comparación de los espectros de fluorescencia del ión Cr^{3+} en alúmina en diferentes regiones de la capa de óxido formada en la aleación PM 2Hf a 900°C, en función del tiempo. Los colores claros y oscuros indican espectros capturados de áreas localizadas y áreas homogéneas, respectivamente.

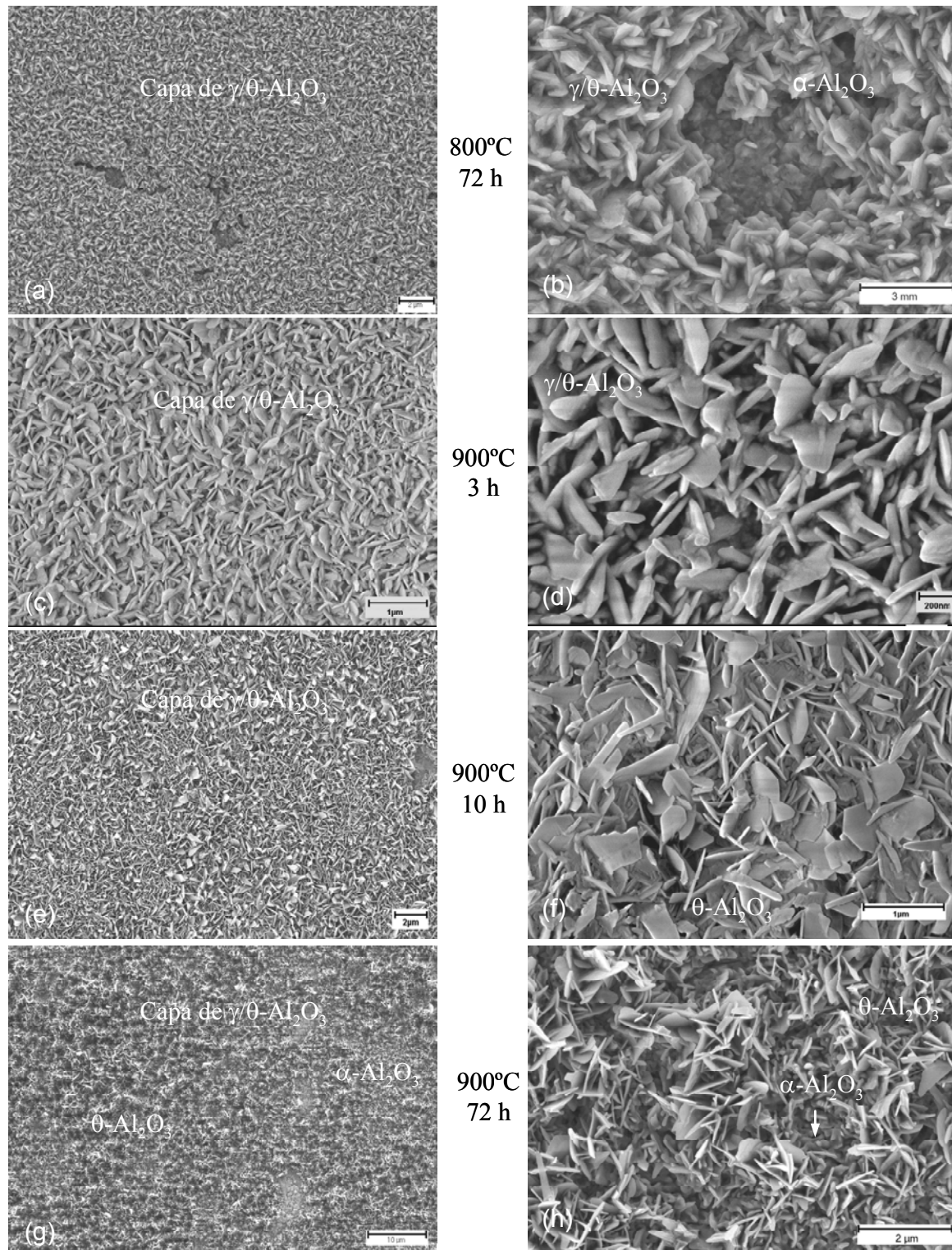


Figura 71. Imágenes SEM de la superficie de la capa de alúmina formada en la aleación PM 2Hf entre 800°-900°C en Ar-20%O₂: **a-b)** 72 h a 800°C; y a 900°C: **c-d)** 3 h; **e-f)** 10 h; **g-h)** a 72 h. La formación de la capa continua de fases metaestables de alúmina, de lugar a la presencia de fase estable alúmina alfa exclusivamente a largos periodos de oxidación a temperatura de 900°C.

La situación varía según aumenta el tiempo de oxidación ya que a 10 horas de oxidación (espectros azules) la capa de óxido exhibe una mezcla de fases $\gamma/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La fase estable se sitúa en proporción mayor que la fase metaestable, aunque se localizan áreas de concentración de fases $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una intensidad de emisión elevadas. Los espectros capturados a 72 horas presentaron un rango de intensidad 10 veces mayor en la fase alúmina alfa estable, encontrando la mayor proporción de fase metaestable $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en áreas localizadas. Los valores de FWHM para las líneas R indica un gradiente de tensión elevado, disminuyendo según aumenta el tiempo de oxidación.

El análisis de la morfología superficial (figura 71), resulta similar al de la aleación PM 2000, aunque ligeramente más acentuada, dado que la superficie está cubierta de manera homogénea por estructuras tipo lámina (figura 71a-b-e). A 800°C, la cantidad de fase metaestable es elevada, identificada como una morfología granular tipo lámina bien definida, cuyo espesor disminuye según aumenta el tiempo de oxidación. La densidad de esta estructura es mayor que en PM 2000, sugiriendo la presencia de los granos de alúmina alfa (figura 71f-h) según avanza el tiempo de oxidación.

El análisis espectroscópico de la aleación Aluchrom YHf (figura 72), indica diferencias importantes con las aleaciones ODS. La intensidad relativa de las líneas de fluorescencia es varios órdenes de magnitud menor. Además, se aprecia una intensidad de emisión elevada en áreas localizadas de nucleación preferencial de las fases de alúmina.

En los experimentos a 800°C (72 horas) y 900°C (3 horas) los análisis indican una marcada presencia del ensanchamiento espectral de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comprendido en longitudes de onda de $14300\text{-}14700\text{ cm}^{-1}$, así como la presencia de las líneas R de fluorescencia de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y la ausencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las líneas de fluorescencia de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a $14400\text{-}14432\text{ cm}^{-1}$ son casi indistinguibles, lo que sugiere la nucleación de esta fase en diferentes estados de tensión. El análisis de los espectros bimodales observados en la fase alúmina alfa, indican diferencias de -4GPa, debido a la acumulación de esfuerzos introducidos durante la transformación volumétrica y al crecimiento de los granos de alúmina. Las medidas experimentales en las regiones localizadas, indican la

presencia de las fases α/θ - Al_2O_3 acordes con los parámetros de ajuste de la pareja de líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 (tabla 8).

La situación a temperatura de 900°C durante 10 horas, sugiere la formación de las fase θ/α - Al_2O_3 y la desaparición de la fase γ - Al_2O_3 . En áreas localizadas, la formación de fase α - Al_2O_3 resulta notable y la intensidad de fluorescencia elevada, varios órdenes mayor que en una zona más representativa de la capa de alúmina. La desaparición de la fase θ - Al_2O_3 se produce prácticamente a 900°C y 72 horas, aunque está presente en áreas pequeñas.

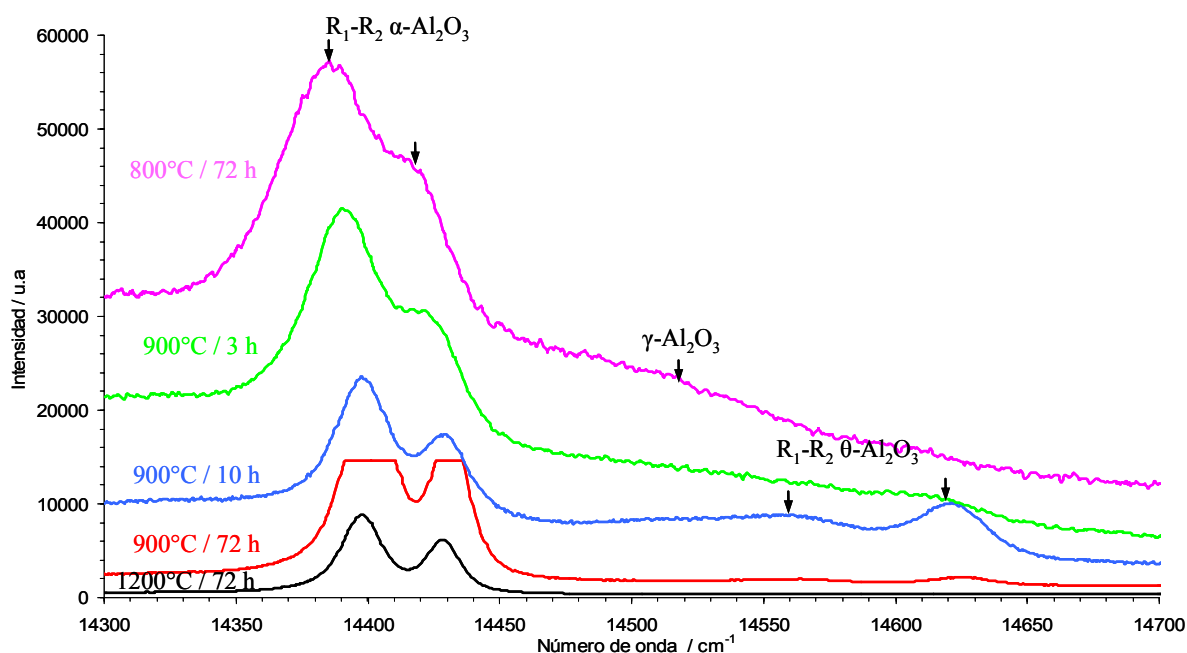


Figura 72. Representación de los espectros de fluorescencia representativos de la composición de la superficie de la capa de óxido, formada entre 800°C - 1200°C a diferentes tiempos de oxidación, en la aleación Aluchrom YHf en Ar -20% O_2 .

El estudio de la morfología superficial resalta una influencia importante del proceso de fabricación en la nucleación inicial de las fases de alúmina. Por medio del estudio de la morfología superficial, se detecta un menor crecimiento de las fases metaestables en la superficie del metal, concentrándose en áreas locales o alrededor de defectos superficiales (figura 73a y e).

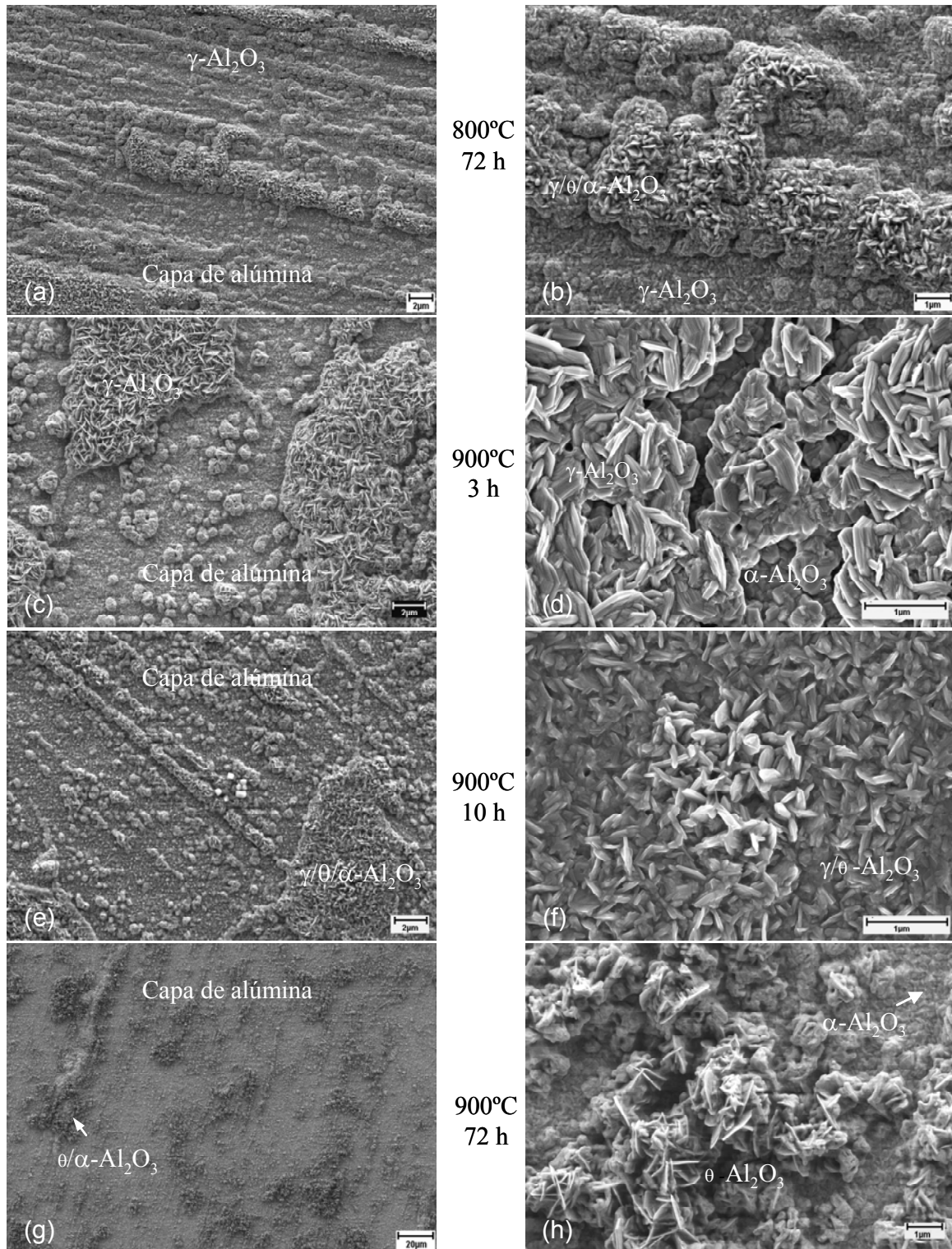


Figura 73. Imágenes SEM de la morfología superficial de la aleación Aluchrom YHf entre 800°-900°C en Ar-20%O₂: **a-b)** 72 h a 800°C. A 900°C: **c-d)** 3 h; **e-f)** 10 h; y **g-h)** a 72 h. La presencia masiva de fase metaestables se localiza en áreas de nucleación preferencial, mostrando la formación de fase estable a cortos periodos de oxidación, incluyendo 800°C. La presencia de fase metastable es estable y abundante en zonas puntuales de la capa de alúmina alfa.

En esta aleación se observa la mayor diferencia en el tipo de grano de óxido formado: a 800°C (figura 73a-b) se observa un tipo de grano en forma “semilla” identificado como fase γ -Al₂O₃ y, a 900°C (figura 73d-f), el tipo de grano empieza a formar estructuras laminares de la fase θ -Al₂O₃ y equiaxiales de la fase α -Al₂O₃.

Según aumenta el tiempo de oxidación, la estructura tipo lámina se desvanece completamente, dando lugar a la formación de la capa de alúmina alfa homogénea (figura 73g), localizando en determinadas áreas la presencia elevada de fases metaestables (figura 73h). La formación de productos de oxidación de hierro, Fe₂O₃ y/o (Fe-Cr)₂O₃ (figura 73g) y otros defectos superficiales, actúan como puntos preferenciales de nucleación y las fases metaestables se mantiene durante más tiempo (7 y 96).

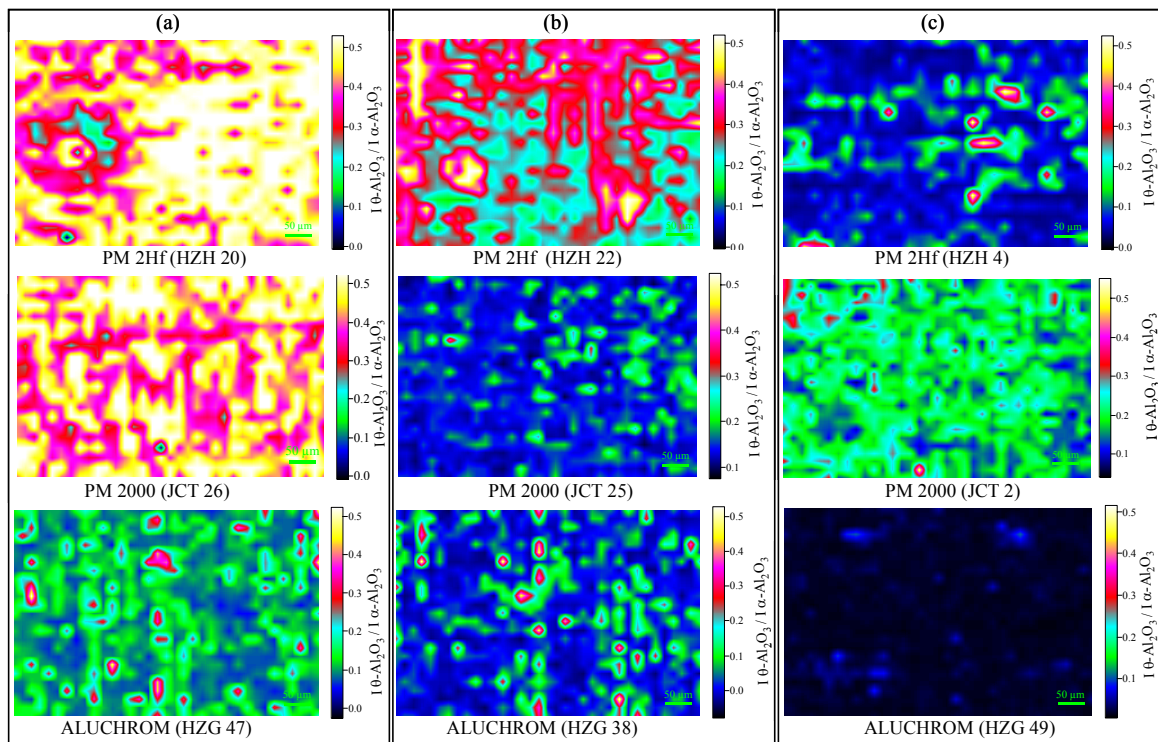


Figura 74. Mapas de relación de la distribución de intensidad de las líneas R de fluorescencia, $I_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3} / I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, en las capas de alúmina formada en aleaciones FeCrAlY a 900°C (3,10, y 72 horas).

En la figura 74, se muestra una comparación cualitativa entre las intensidades relativas de las fases θ/α -Al₂O₃ en las aleaciones oxidadas a 900°C

durante 3 (a), 10 (b) y 72 (c) horas. La ausencia de picos característicos de la fase γ - Al_2O_3 imposibilita y dificulta la comparación con las líneas R de las fases θ/α - Al_2O_3 . Los valores de la intensidad de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 ($I\theta/I\alpha$), muestran los colores amarillo-rojo (0,5 u.a.) como el valor máximo, mientras que los colores verde-azul indican la intensidad mínima (0,1 u.a.).

La distribución de la intensidad en la capa de alúmina en las aleaciones ODS es homogénea, donde la relación $I\theta/I\alpha$ es máxima y disminuye con el incremento del tiempo de oxidación. Es en la aleación PM 2Hf donde la mayor presencia de la fase θ - Al_2O_3 resulta más homogénea sobre la superficie de la capa de alúmina. La presencia de fase θ - Al_2O_3 en la aleación Aluchrom YHf es insignificante a 72 horas, concentrándose en áreas muy localizadas, de la misma forma que en la aleación PM 2000, donde existe una notable presencia localizada de fase θ - Al_2O_3 . La presencia masiva de fase metaestable, en la dirección del proceso de laminación, se observa en el mapa de distribución de Aluchrom YHf, a 10 horas.

5.3.2 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA DE LA CAPA DE ALÚMINA

La morfología de la capa de alúmina en el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1200°C se analizó por medio del microscopio electrónico y la caracterización de la capa de óxido se estudió, principalmente, por medio de las técnicas EDX y RFS.

La morfología de la capa de alúmina formada, en el caso de la aleación PM 2000 a 1000°C y 72 horas de oxidación, muestra la formación de una capa densa, plana y homogénea de granos de alúmina. Se observan estructuras tipo láminas aisladas sobre la superficie y concentrada en áreas localizadas, alrededor, preferentemente, de defectos superficiales. En la Figura 75b, se observa la presencia de grietas de considerable tamaño en áreas donde se localizan las estructuras tipo lámina, debido, probablemente, a la transformación volumétrica entre distintas fases de la alúmina. A temperaturas superiores, las indicaciones de la transformación completa de fase metaestable en estable se observa alrededor de los mismos defectos superficiales analizados a temperaturas inferiores. La formación de óxidos del tipo Y_2TiO_7 y espinelas YAIO (29, 30) tiene lugar en los

primeros periodos de oxidación de forma homogénea sobre la superficie de la capa de óxido (figura 75e, modo BS). La difusión de estos elementos en la capa de alúmina, beneficia la adherencia de la capa de óxido al sustrato y mejora las propiedades frente a la oxidación.

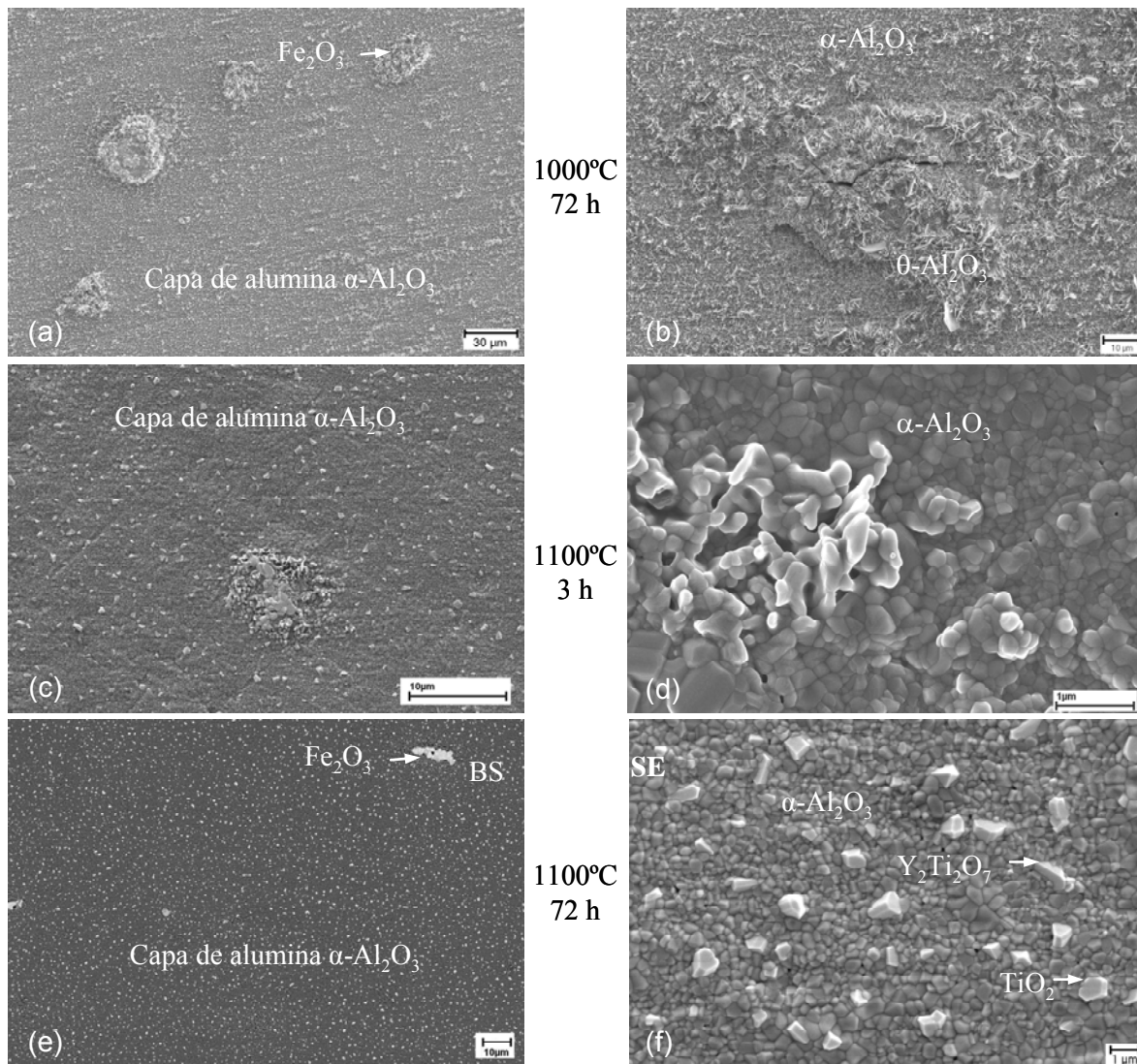


Figura 75. Imágenes SEM de la morfología superficial de la aleación PM 2000 entre 1000°-1100°C en Ar-20%O₂: **a-b)** 72 h a 1000°C; **c-d)** 3h a 1100°C; **e-f)** 72 h a 1100°C.

El análisis de la fluorescencia del ión Cr^{3+} en áreas localizadas, de coexistencia mixta de fases $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 76), revela un notable salto en la posición de frecuencia de la pareja de líneas R de la fase estable. La distribución de intensidad relativa en esas áreas muestra una proporción de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$

considerable, aunque en la capa de óxido formada exclusivamente por fase α - Al_2O_3 , la formación de la capa de óxido transcurre a través de la transformación de esta fase.

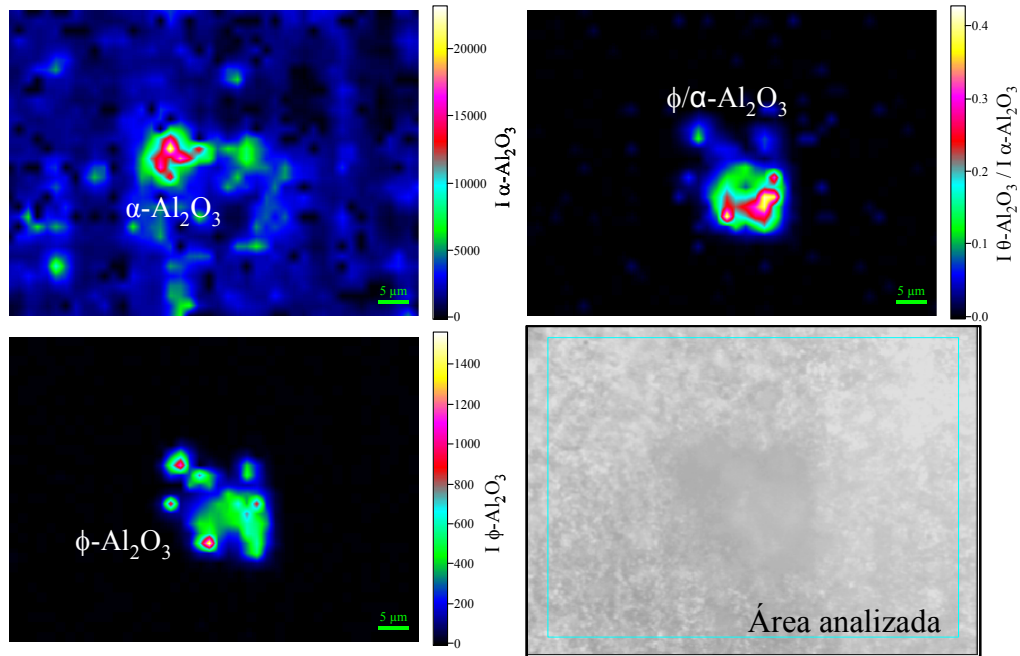


Figura 76. Mapas de relación de la distribución de intensidad de las líneas R de fluorescencia, $I_{\phi\text{-Al}_2\text{O}_3}/I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, en la capa de alúmina formada en la aleación PM 2000 a 1000°C y 72 h en Ar-20%O₂.

La aleación PM 2Hf exhibe una presencia similar de fases metaestables localizadas, aunque el resto de la capa de óxido formada de fase α - Al_2O_3 indica una morfología particular (figura 77a-b), normalmente identificada en aleaciones tipo NiAl (206). Este tipo de morfología de la capa de óxido se asocia a la transformación de la fase metaestable, desde una estructura tipo lámina a un grano equiaxial, alargándose la transformación en el tiempo en las áreas límite de grano.

A diferencia de la transformación de la fase metaestable observada en las aleaciones PM 2000 y Aluchrom YHf, en esta aleación la transformación empieza desde la parte externa de la estructura tipo lámina, es decir, la parte en contacto con el gas (figura 77d). Según avanza la reacción de oxidación de la temperatura y el tiempo de oxidación, la estructura tipo particular parece colapsar formando los granos equiaxiales de la fase alúmina alfa estable (figura 77d), provocando la formación de una superficie porosa con diferentes densidades y tamaños de estos

poros (figura 77e-f). La presencia de las estructuras tipo lámina a 1100°C en cortos periodos de oxidación ha sido identificada exclusivamente en esta aleación, como se muestra en las figuras 77a-c y d.

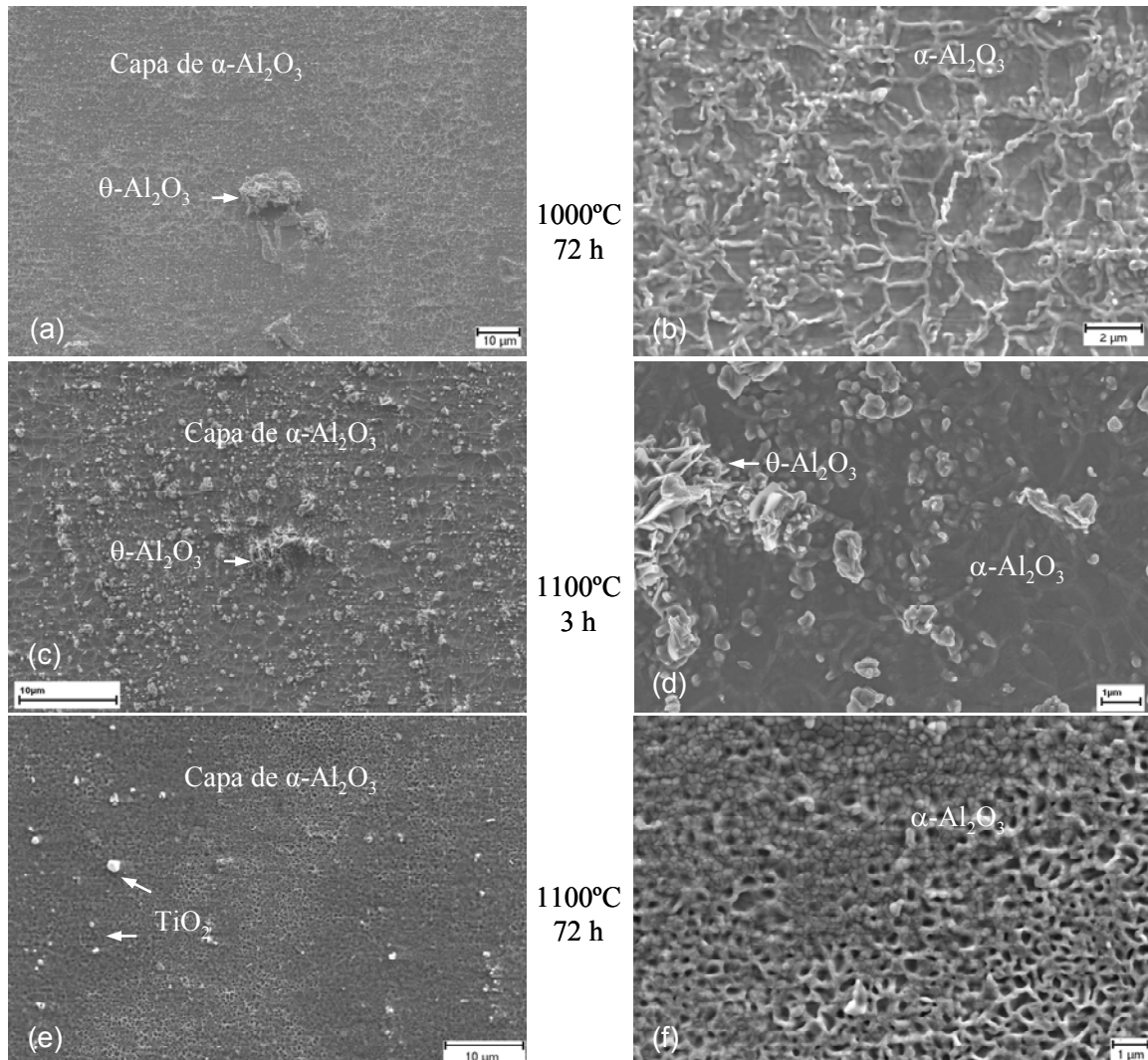


Figura 77. Imágenes SEM de la morfología superficial de la aleación PM 2Hf entre 1000°-1100°C en Ar-20%O₂: **a-b)** 72 h a 1000°C; **c-d)** 3h a 1100°C; **e-f)** 72 h a 1100°C. En la figura 77b-f se observa la formación de la estructura “ridge network” y el desarrollo de la capa de alúmina final.

En la figura 78, se compara la morfología superficial de la capa de alúmina formada sobre la superficie de la aleación Aluchrom YHf entre 1000°-1100°C, detectando en todos los casos la presencia de granos equiaxiales de α -Al₂O₃. Asimismo, se observa la formación de cierta porosidad en la superficie de la capa de alúmina, la cual disminuye con el incremento de la temperatura y tiempo. La superficie de la capa de alúmina es homogénea, relativamente plana, aunque se

observa un tipo de la irregularidad superficial (figura 78a), formada por la acumulación inicial de granos en forma laminar transformados rápidamente en granos equiaxiales. La presencia de magnesio en la capa de alúmina se concretó por medio de EDX en ambas temperaturas, obteniendo la proporción en función del tiempo de oxidación. La superficie de la capa de alúmina tiene una cierta cantidad de deformación plástica superficial, como grietas u ondulación de la capa de alúmina.

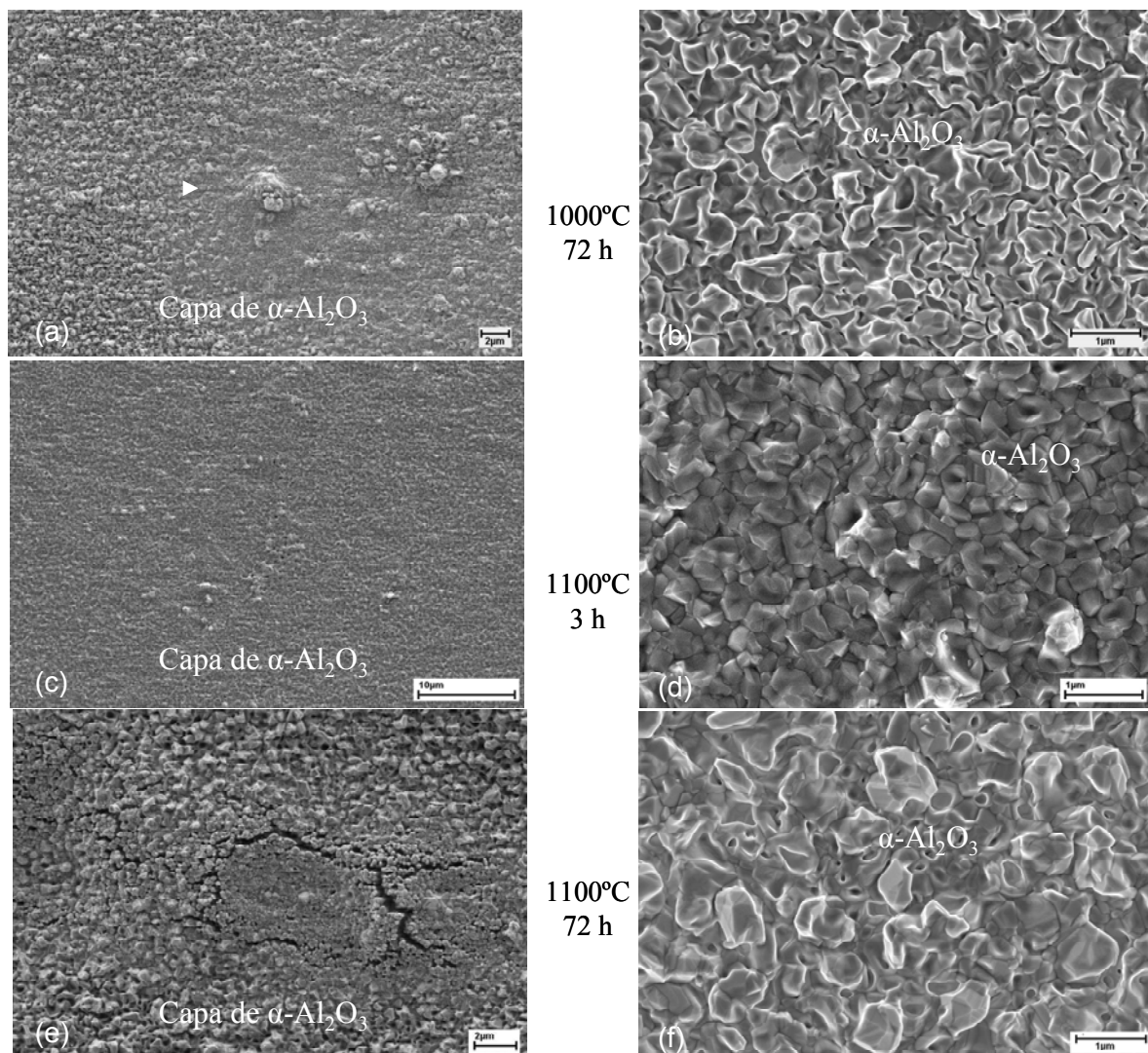


Figura 78. Morfología superficial de la aleación Aluchrom YHf entre 1000° -1100°C en Ar-20%O₂: **a-b)** 72 h a 1000°C; **c-d)** 3h a 1100°C; **e-f)** 72 h a 1100°C.

La estructura y tipo de grano desarrollado en la capa de alúmina difiere en las aleaciones estudiadas, en función del tiempo y de la temperatura de oxidación.

El análisis de la estructura granular de la capa de óxido, se llevó a cabo por medio de la fractura en inmersión en nitrógeno líquido y posterior análisis SEM de la sección transversal mostrada en la figura 79. En condiciones de oxidación a 1100°C durante 72 horas en aire, las probetas seleccionadas muestran exclusivamente granos de alúmina alfa equiaxiales de tamaño similar, menos en el caso de la aleación PM 2Hf.

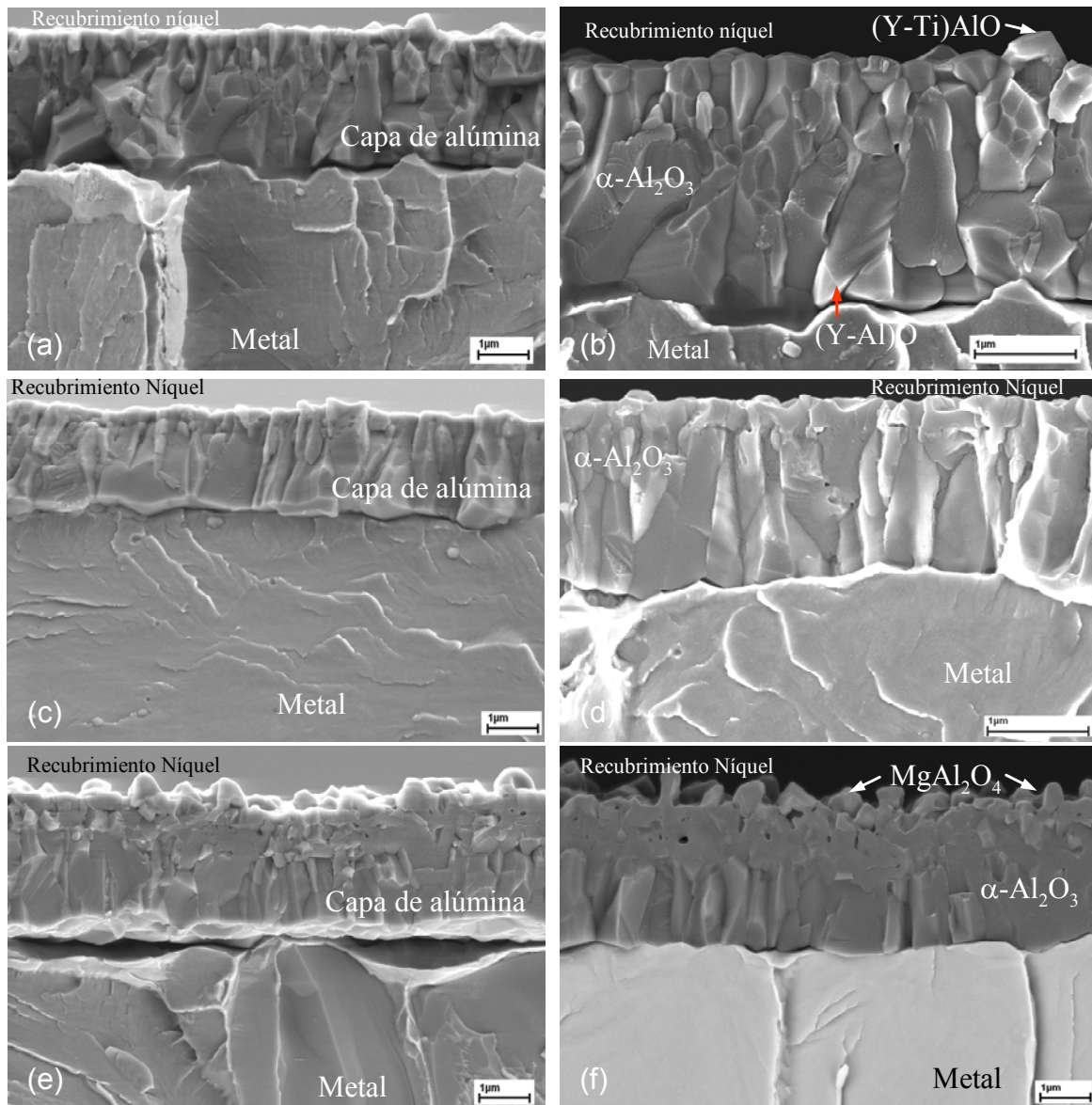


Figura 79. Imágenes SEM y análisis EDX de la sección transversal, fracturada en nitrógeno líquido, en las aleaciones oxidadas a 1100°C durante 72 horas en Ar-20%O₂: **a-b)** PM 2000; **c-d)** PM 2Hf; y **e-f)** Aluchrom YHf. De forma general, todas las capas de alúmina muestran los granos equiaxiales en la parte exterior de la capa de alúmina y columnares en la intercara metal-alúmina.

En el caso de aleaciones ODS, se observan las típicas inclusiones de espinelas $Y(Ti, Al)O$ en la parte superior de la capa de alúmina y en la intercara metal-óxido se forma la espinela de $YAlO$ (7, 20 y 97). En cambio, en la aleación Aluchrom YHf, la presencia de la espinela $MgAl_2O_4$ se detecta, exclusivamente, en la intercara capa de óxido-gas, donde la enorme cantidad de granos avoca, prácticamente, a la formación de una capa externa de óxido de mayor porosidad que en el caso de aleaciones ODS.

En las tres capas de alúmina mostradas en la sección transversal se observa una estructura similar y una distribución bimodal del tamaño de grano. La parte externa está formada por granos más pequeños y equiaxiales, evidenciado una cierta porosidad, la cual no se observa en los granos de mayor tamaño, columnares, formados en el interior de la capa de alúmina. Este tipo de distribución de tamaño de grano es típica para el caso de capas de alúmina que muestra un crecimiento por difusión de oxígeno a través de los límites de grano (52, 91).

Esta distribución desigual de granos en la capa de alúmina se hace menos evidente en la aleación Aluchrom YHf que en el caso de aleaciones ODS (en concreto en la aleación PM 2000), debido probablemente a la presencia de los granos de $MgAl_2O_4$ de menor tamaño que los granos de $\alpha-Al_2O_3$ (84) en distribución similar. La aleación PM 2Hf (figura 79c-d) exhibe el menor espesor de la capa de alúmina, a la vez que muestra un perfil de distribución de tamaño de grano relativamente homogéneo.

La morfología de la capa de alúmina formada sobre las aleaciones oxidadas a $1200^\circ C$ (figuras 64 y 80), denota una topografía plana en las aleaciones ODS y, en caso de la aleación Aluchrom YHf, una topografía más irregular con ciertas ondulaciones superficiales (figura 80e). Esta morfología irregular de la capa de alúmina está acompañada por defectos superficiales, como ondulaciones, que no dependen del tiempo de oxidación y relacionadas con la deformación plástica ocurrida durante el proceso de enfriamiento desde la temperatura de oxidación, figura 80e. La aleación PM 2Hf muestra cierta cantidad de irregularidades superficiales localizadas, como las mostradas en las figuras 64a y 80a, lo cual indica la falta de homogeneidad en la composición de la aleación

base. Este tipo de inestabilidades superficiales se encuentran en todos los rangos de oxidación.

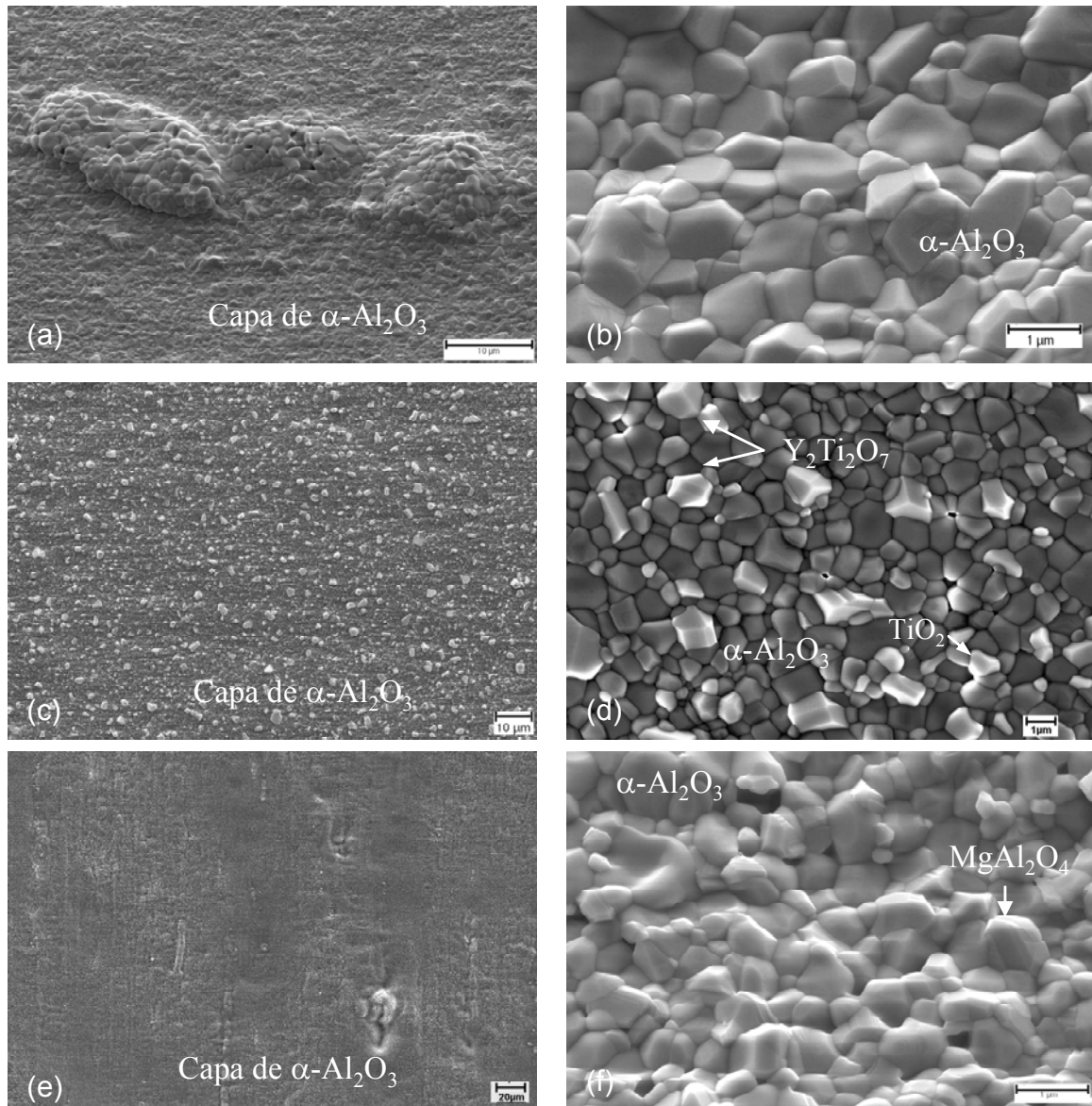


Figura 80. Imágenes SEM de la morfología superficial de las aleaciones oxidadas a 1200°C durante 72 horas en Ar-20%O₂. **a-b)** PM 2Hf; **b-c)** PM 2000; y **e-f)** Aluchrom YHf.

En las tres aleaciones estudiadas se observa la formación de una capa densa de granos de α -Al₂O₃ de tamaño variable. La capa de alúmina, en la aleación PM 2000, tiene el carácter más homogéneo, respecto al tamaño de grano, distribución y morfología superficial. El análisis EDX de la capa de alúmina mostrado en la anterior figura 97f y la figura 65b, indica la formación de espinelas tipo MgAl₂O₄ en la superficie de la aleación. Igualmente, en la figura 80f, se indica

la presencia en la superficie de la espinela de magnesio, detectándose incluso zirconio a 220 h en las mismas condiciones de oxidación (figura 64d). En la aleación PM 2000, se localiza la presencia de espinelas de $Y_2Ti_2O_7$ y óxido TiO_2 (figura 80d).

5.3.3 ANÁLISIS DEL CRECIMIENTO Y TRANSPORTE EN LA CAPA DE ALÚMINA

El análisis en detalle de la composición de la capa de alúmina en base al tiempo de oxidación o al espesor de la capa de alúmina, se llevó a cabo a 1200°C. El perfil de composición en profundidad y la distribución de isótopos por medio de la oxidación en dos etapas (técnica SNMS), indicará los mecanismos de transporte y crecimiento de la capa de alúmina generada en las aleaciones PM 2000 y Aluchrom YHf (55, 98). La realización de este experimento en la aleación PM 2Hf se desestimó, debido a la inestabilidad de la composición de la capa de alúmina y la concentración local de gran cantidad de elementos del material base, dando lugar a resultados no reproducibles.

En los experimentos realizados se midieron los elementos más relevantes para la formación de la capa de alúmina, surgiendo tan sólo, en los perfiles de profundidad, los elementos influyentes, Al, Cr, Fe, Ti, Y, Mg y Zr, (figura 81). La alta concentración de los elementos aluminio y oxígeno demuestran la formación exclusiva de alúmina como capa de óxido, así como la formación inicial de óxidos de hierro localmente, y en función de la clase de aleación, la conocida incorporación de elementos como Ti, Zr, Mg e Y en la intercara metal-óxido o óxido-gas (99). En ambas aleaciones existe la difusión hacia el exterior de elementos minoritarios formadores de óxidos estables termodinámicamente, discrepando en la posición dentro de la capa de alúmina: la aleación PM 2000 (figura 81) indica, a cortos periodos de oxidación, la difusión de Y-Ti en toda la capa de alúmina; llegando la concentración de ítrio a largos periodos de oxidación en las intercara metal-óxido y óxido-gas, mientras que el titanio se concentra exclusivamente en la intercara de la capa de óxido-gas.

En el caso de Aluchrom YHf, el perfil de concentración del magnesio indica un incremento de la difusión con el tiempo de oxidación, estando presente

exclusivamente en la intercara metal-capa de óxido. La concentración reseñable de zirconio en la capa de alúmina aumenta con el tiempo de oxidación (figura 81c), resultando insignificante en periodos de oxidación menores de 45 horas. Probablemente, la difusión inicial de elementos tipo Y, Ti y Mg más bien tendrá lugar a través de los límites de grano (difusión por vías rápidas), que a través del retículo cristalino.

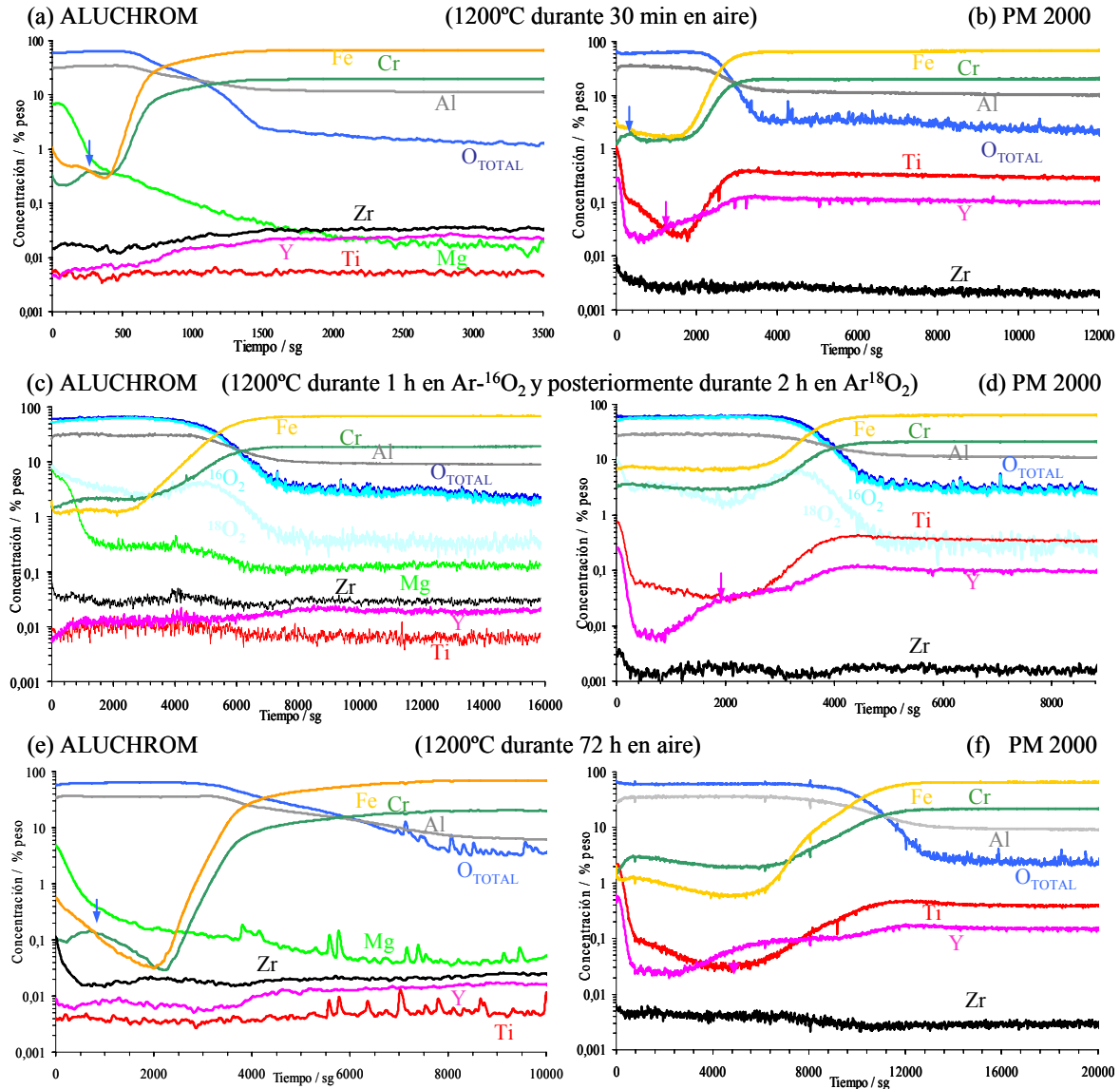


Figura 81. Análisis SNMS de los perfiles de concentración en función del espesor de la capa de óxido y/o del tiempo de oxidación a 1200°C en **a-b-c)** Aluchrom YHf y **b-d-f)** PM 2000 en distintas atmósferas oxidantes: en Ar-20%O₂ (**e-f**); aire sintético (**a-b**); y oxidación en dos etapas (distribución isotópica): 1 hora ¹⁶O₂ y 3 horas ¹⁸O₂ (**c-d**).

Aunque todos los perfiles de concentración de los elementos de los distintos experimentos están en rangos similares, los perfiles de la figura 81c-d muestran cierta discrepancia, provocado por el experimento de oxidación en dos etapas. La posición de un “pico” máximo en el perfil de concentración del ítrio (flecha) indica la difusión hacia el interior de oxígeno formándose el óxido en la intercara metal-óxido, mientras que al mismo tiempo, muestra una difusión de ítrio hacia el exterior de la capa de alúmina de máxima concentración.

El análisis de los perfiles de concentración para el cromo coincide en ambas aleaciones, es decir, se observa la formación de un “pico” máximo cerca de la intercara de la capa de óxido-gas, lo cual indica la difusión del cromo hacia el exterior al mantenerse constante la posición del máximo en el tiempo (marca azul) (51). La presencia de este máximo que exhibe el cromo es mayor en el caso de Aluchrom YHf (Figura 81a-e), donde se observa una dependencia con el tiempo, que en el caso de la aleación PM 2000 (Figura 81b-f), donde se revela la mayor distribución sobre la capa de alúmina con el tiempo, distanciándose de la intercara de la capa de óxido-gas. Según la posición de los “picos” del cromo, después de un periodo de tiempo transitorio bajo la difusión hacia el exterior de cationes como el cromo, aluminio o hierro, la situación se normaliza. Dando lugar a una difusión hacia el interior de iones oxígeno por medio del transporte a través de los límites de grano constante en el tiempo y en la localización de los “picos” en los casos de los iones hierro y cromo.

Los experimentos de oxidación en dos etapas, consistieron en la oxidación durante una hora con ^{16}O y, posteriormente, durante tres horas en ^{18}O , (figura 82). En ambas aleaciones se observa una marcada concentración del perfil isotópico del ^{18}O en el interior de la capa de alúmina, y ligeramente en la parte externa. Este pequeño máximo del isótopo en la parte externa de la capa de alúmina sugiere un cambio de isótopo en el proceso de transporte, favorecido por el pequeño tamaño de grano de la intercara óxido-gas, o a la difusión catiónica hacia el exterior de algunos elementos presentes en la aleación (figuras 81e-f). Este comportamiento es muy pronunciado en el caso de Aluchrom YHf (Figura 81a), disminuyendo ligeramente la concentración del isótopo en la parte externa de la capa de alúmina. En cambio, en la aleación ODS existe un nuevo pico en la mitad de la

capa de alúmina (figura 82b), el cual, justificaría el perfil de concentración del ítrio (figura 81d) y la elevada concentración en la capa de alúmina. La difusión continua de magnesio hacia el exterior de la capa de alúmina se indica por el perfil constante y elevado hacia la parte externa de la capa de alúmina. Este proceso sugiere un mecanismo de transporte de oxígeno a través del límite de grano en las dos aleaciones

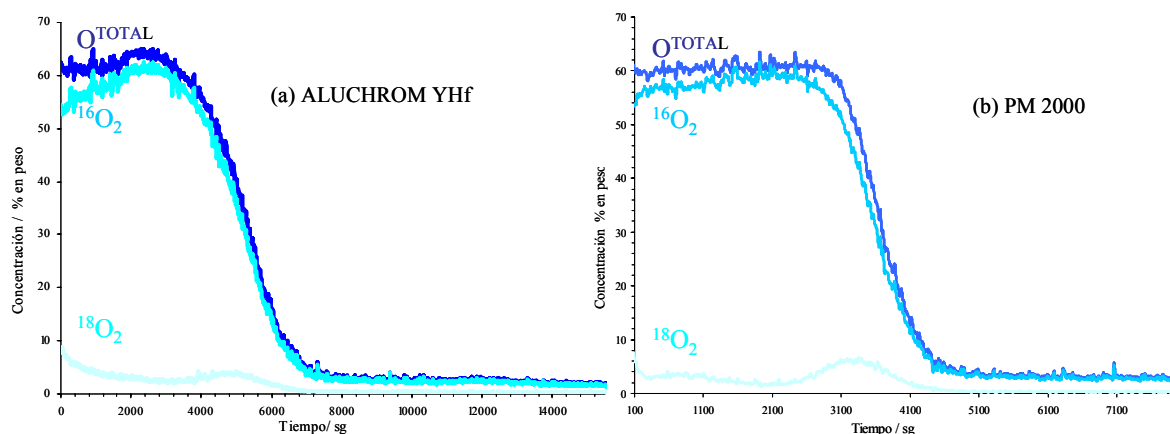


Figura 82. Análisis SINMS de los perfiles de concentración y distribución de isótopos en la capa de alúmina, durante oxidación a 1200°C en dos etapas: 1 hora ^{16}O y 3 h ^{18}O en las aleación PM 2000 y Aluchrom YHf .

5.4 MEDIDA DE LA TENSIÓN RESIDUAL EN LA CAPA DE ALÚMINA

El análisis del estado de tensión de la capa de alúmina generada sobre la aleación oxidada en el rango de temperaturas 1100°-1200°C, se realizó por medio de la pareja de líneas R del ión cromo en alúmina, y complementariamente, por medio del análisis de difracción de rayos X, comparando los resultados con el modelo matemático en base al espesor de la aleación, temperatura, velocidad de enfriamiento y material base.

El rango de temperatura seleccionado, en principio, debería desarrollar capas de óxido formadas exclusivamente por la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que los coeficientes de expansión térmica difieren entre las distintas fases metaestable y estable. En el caso de la aleación PM 2Hf, la falta de los datos experimentales

individuales de los coeficientes de expansión térmica impidió el cálculo de los valores de tensión residual.

La correcta interpretación de los resultados experimentales en periodos cortos de oxidación (alrededor de espesores de capas de alúmina menores de 0,5 GPa), debe tener en cuenta cierta inestabilidad térmica superficial, al detectarse en la aleación Aluchrom YHf (figura 83, análisis RFS) la presencia de fases metaestables localizadas alrededor de defectos superficiales. El error se produce al empezar a contarse el tiempo de oxidación desde el momento en que la muestra se introduce en un horno horizontal caliente indicando cierta inestabilidad térmica superficial, al no estar expuesta la muestra totalmente a 1200°C. En la referencia 57, en experimentos similares de oxidación a 1000°C, la temperatura en la superficie de la muestra después de un minuto de oxidación es de 670°C y después de tres minutos, 970°C. El espesor medido de la capa de alúmina en aleaciones similares base hierro indica un valor de 200-300 nm después de una exposición de dos minutos (120).

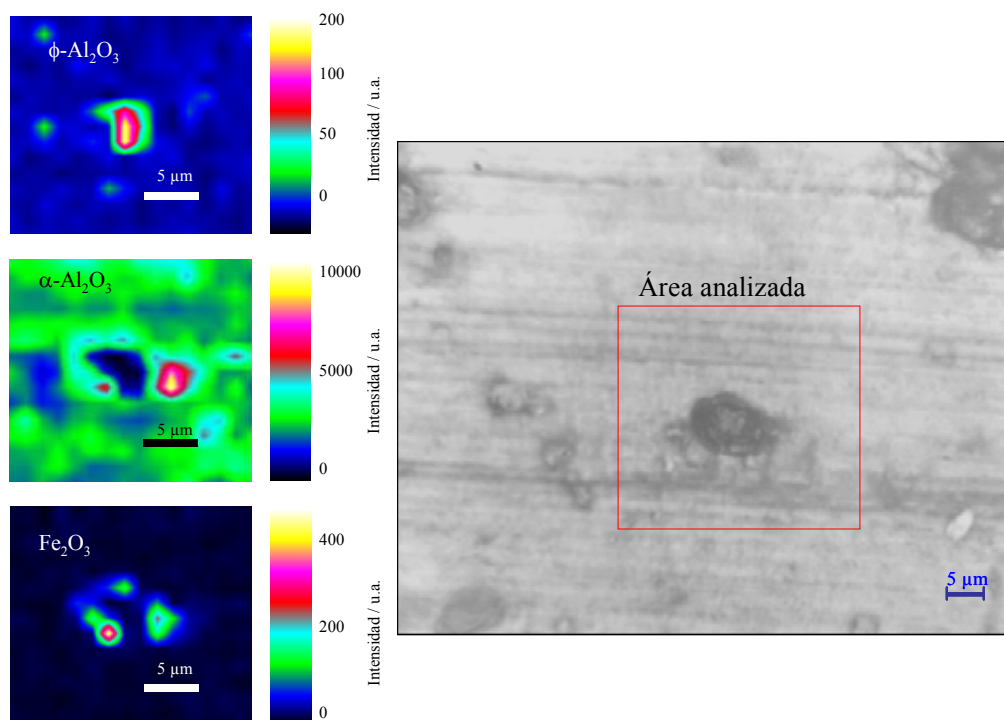


Figura 83. Mapas de la relación de distribución de intensidad de la línea R_2 de fluorescencia (θ/α - Al_2O_3) y Raman (Fe_2O_3), de la capa de Alúmina formada en la aleación Aluchrom YHf a 1200°C durante 10 minutos. Se muestra el área analizada por medio de microscopía óptica.

La figura 83, muestra el mapa de distribución de intensidad de las fases de alúmina presentes en su superficie, localizadas alrededor de un óxido de hierro, siendo el marco rojo de la imagen óptica el área analizada por la técnica RFS. La concentración de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sitúa exclusivamente en “islas” dentro del anillo del óxido Fe_2O_3 , ambos localizados en un área de unos 10 μm de diámetro aunque presentes en toda la superficie de la aleación. La presencia de fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ establece una capa homogénea de alúmina (distribución uniforme de intensidad) acompañada por una mayor distribución de intensidad en áreas localizadas puntualmente alrededor de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, probablemente al haberse transformado parte de la fase metaestable nucleada inicialmente.

El análisis de las tensiones residuales de la capa de alúmina generadas en la superficie de la aleación PM 2000, en función del espesor de la aleación (0,15 mm y 2 mm las dos enfriadas en aire) y de la velocidad de enfriamiento (1, 10, 600° C/min -aire-, y agua), se muestra en la figura 84, incluyendo el cálculo de las tensiones residuales suponiendo un comportamiento elástico. Los resultados muestran que la tensión máxima acumulada se produce a valores de compresión del orden de -5,5 GPa (figura 84a), prácticamente independiente del espesor del material, aunque el mayor espesor de aleación indica una simple dependencia del valor absoluto de la tensión con el aumento del espesor de la capa de óxido. Es decir, el lote CKW aunque triplique el espesor de la capa de alúmina, solamente disminuye el valor máximo de tensión residual en -0,6 GPa, mientras que en el lote JCT en iguales condiciones disminuye el valor de tensión residual en 2 GPa.

La tendencia se reproduce en los valores calculados, aunque hasta el momento que no se alcance cierto espesor de la capa de alúmina, las curvas no se aproximan a valores de errores de $\pm 0,5$ GPa, coincidiendo ambos valores en el espesor de la capa de Alúmina es de 3 μm . La misma diferencia se observa con los valores obtenidos por medio de difracción de rayos X, donde la presencia de una capa de alúmina formada por una distribución homogénea de granos de óxido del tipo $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, debería influir en el valor absoluto. La tendencia constante del estado de tensión del lote CKW con el crecimiento de la capa de alúmina difiere con la muestra de menor espesor, donde el decrecimiento del estado de tensión exhibe una pronunciada dependencia con el espesor de la capa de alúmina.

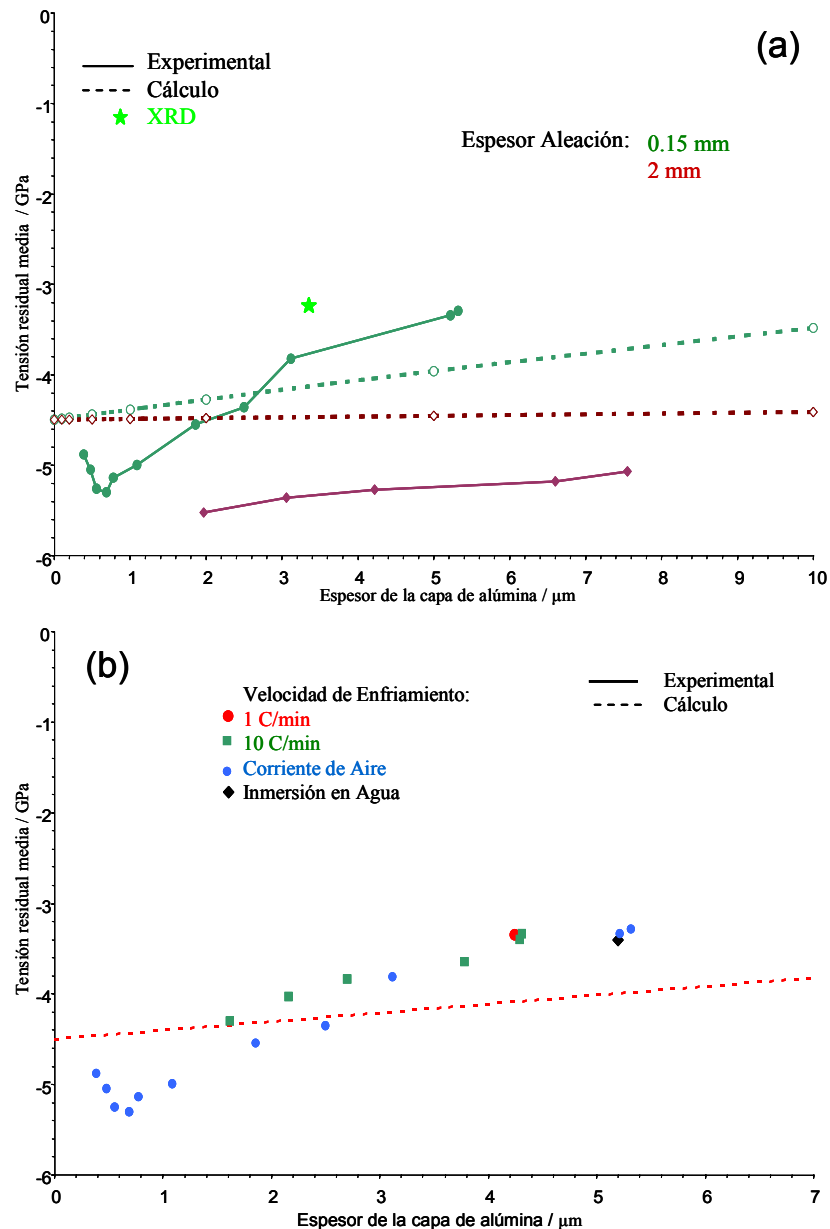


Figura 84. Medidas experimentales y calculadas (asumiendo el comportamiento elástico del metal-óxido) de la tensión residual media en la capa de alúmina formada sobre la aleación PM 2000 a 1200°C. **a)** Análisis del efecto del espesor del metal. **b)** Análisis del efecto de la velocidad de enfriamiento en el lote JCT.

Los datos experimentales en espesores de capa de alúmina menores de 0,5 μm indican que la temperatura de oxidación no resultó del todo exacta, como se ha comentado anteriormente. Desestimando este margen de espesor, el incremento del valor absoluto de las tensiones residuales medias en ambos espesores coinciden en valores de -6 GPa a mínimos espesores de la capa de alúmina.

Aunque no se espera ningún tipo de deformación plástica ni fluencia del metal en la superficie de la capa de alúmina, no se observa una dependencia de las tensiones biaxiales con el tiempo de oxidación, esto sugiere que cuando se alcanza la condición de un estado estable de tensiones, la razón de las tensiones acumuladas es equilibrada por algún tipo de fenómeno de relajación de tensiones, por ejemplo, el umbral en el que empezaría la relajación de tensiones podría deberse al efecto denominado “*pinning*” debido al anclaje de un segundo tipo de partícula y/o debido a las posibles propiedades a fluencia del compuesto intermetálico durante el enfriamiento, desde la temperatura de oxidación hasta la temperatura ambiente.

Respecto al efecto de la velocidad de enfriamiento, en la figura 84b, se indican las medidas y cálculos de las tensiones residuales medias, resultando los valores para un espesor de la capa de alúmina de cierto grosor ($d_{ox} \geq 3 \mu m$) prácticamente independientes de la velocidad de enfriamiento, con un valor de tensión residual media situada a -3,4 GPa. En estos espesores de capa de alúmina, la diferencia con los valores calculados son del orden de 1 GPa, aunque en valores intermedios de espesores en similar rango. En los espesores menores se detecta una ligera dependencia constante de valor de la tensión residual con la velocidad de enfriamiento en aire y en una atmósfera controlada.

En el caso de la aleación Aluchrom YHf, el efecto del espesor de la aleación (figura 85a) y la velocidad de enfriamiento (figura 85b) en las tensiones residuales medias muestra un comportamiento similar que la aleación anterior. Los datos calculados en la figura 85 fueron obtenidos del modelo matemático desarrollado en capítulos anteriores, verificados por medio de cálculos FEM y adicionalmente por el modelo de relajación de tensiones primeramente introducido por Bull (44), mostrando los distintos métodos una gran consistencia: para un espesor de 5 μm de la capa de alúmina y de 50 μm de espesor de metal enfriado desde 1200°C a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 1 K/min, resulta un valor de 1,29 GPa con el presente modelo, de 1,3 GPa por medio del modelo de Bull, y finalmente de 1,35 GPa por el cálculo de elementos finitos. Por tanto, la diferencia en los valores computados respecto al caso anterior radica en que éstos han sido calculados teniendo en cuenta las propiedades a fluencia del metal durante el periodo de enfriamiento.

Los resultados obtenidos muestran un valor máximo de $-4,6$ GPa correspondiente al enfriamiento a compresión en el caso de una capa de alúmina infinita. El decrecimiento en la velocidad de enfriamiento produce un efecto similar en el valor absoluto de las tensiones inducidas por la diferencia en los coeficientes de expansión, incluso en el enfriamiento rápido en corriente de aire (fijada arbitrariamente en 600 K/min), provocando una diferencia de $1,5$ GPa entre los modelos ideal elástico y el asumido, función de las propiedades a fluencia. Acerca de los valores utilizados de coeficiente de expansión térmica, si introducimos los valores más altos propuestos en la bibliografía (102), se produciría un salto en las curvas de tensión residual a valores menores.

Cualitativamente, los datos de tensiones residuales medias de la capa de alúmina muestran un comportamiento similar al material anterior, siendo la diferencia en la sensibilidad de los valores función del espesor del material y velocidad de enfriamiento. Para un valor determinado de tensión residual respecto al espesor de la capa de alúmina y velocidad de enfriamiento, la muestra de mayor espesor mostrará en todos los casos valores mayores, a excepción de los periodos de tiempo en el que la capa de alúmina no alcanza $1\text{ }\mu\text{m}$. Como en la aleación anterior, aunque en valor de tensión residual media mayor (-6 GPa), los valores absolutos coinciden en el caso de los tres lotes, decreciendo en función del espesor del metal, incluso por debajo de los valores calculados independientemente del espesor del metal (figura 85a).

El mismo efecto de inestabilidad térmica observado en la aleación PM 2000 se detecta en la aleación Aluchrom YHf, provocando un aumento del nivel de tensiones residuales hasta un valor máximo, tras el cual, es evidente la marcada tendencia de reducción del valor del estado de tensión con el incremento del espesor de la capa de alúmina observada. En función del espesor del metal, la reducción del valor absoluto puede ser total e incluso mostrar un estado de tensión residual a tracción, como en el caso de la aleación de menor espesor ($-0,4$ GPa), mientras que la de mayor espesor reduce el nivel de tensiones en dos órdenes de magnitud. La formación en la superficie de la capa de alúmina de espinelas (como en el caso de la aleación PM 2000) y la deformación plástica observada en la superficie de esta aleación, en todos los espesores analizados, seguramente posibilita la relajación del estado de tensión.

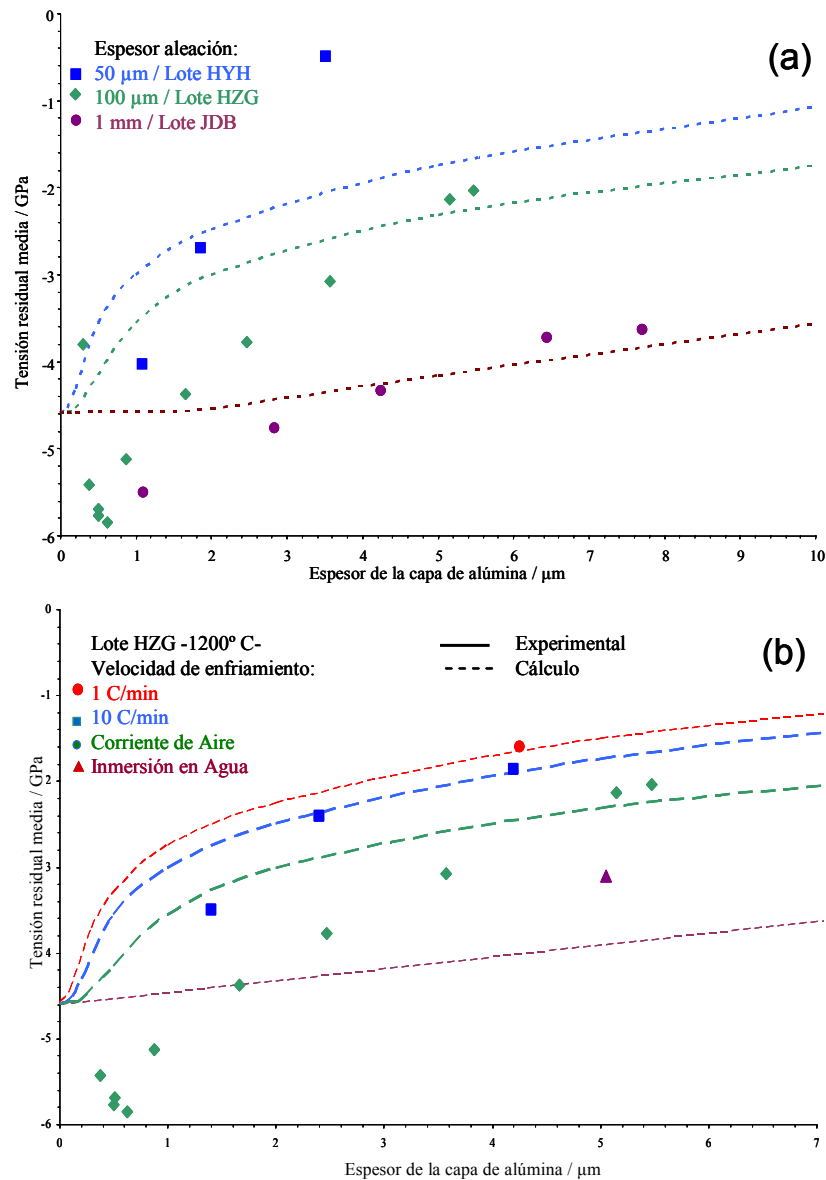


Figura 85. Medidas experimentales y calculadas (asumiendo la fluencia del metal durante el periodo de enfriamiento) de la tensión residual media en la capa de alúmina formada sobre la aleación Aluchrom YHf a 1200°C. **a)** Análisis del efecto del espesor del metal en las medidas. **b)** Análisis del efecto de la velocidad de enfriamiento en el lote HZG.

Respecto al efecto de la velocidad de enfriamiento en el Lote HZG (figura 85b), se observa una reducción del valor de tensión residual según disminuye la velocidad de enfriamiento, mostrando una marcada dependencia en todos los espesores de la capa de óxido. Los datos experimentales se presentan de acuerdo con los cálculos matemáticos realizados en espesores de capa de alúmina superiores a 3 μm , a excepción de la velocidad de enfriamiento instantánea, donde se observa una diferencia de un orden de magnitud. El grado

de disminución en el valor de las tensiones residuales medias experimentales en función de las velocidades de enfriamiento intermedias, indican una pendiente similar, las cuales permanecen constantes en el tiempo. En los lotes de material tipo lámina no se recomienda realizar medidas puntuales por medio de difracción de rayos X, debido a la deformación microscópica obtenida en la mayoría de las muestras.

También se determinó, en el lote de mayor espesor, la formación de irregularidades superficiales en la capa de alúmina, aunque el sustrato metálico no mostró ningún tipo de deformación plástica, sugiriendo el análisis puntual por medio de XRD (en similar orden que la técnica RFS) y el estudio de la influencia de la velocidad de enfriamiento en el lote JDB (figura 86a). El valor residual medio en espesores de capa de alúmina menores de 3 μm denota poca influencia de la velocidad de enfriamiento para el espesor de aleación dado, aunque en espesores mayores ($d_{\text{ox}} > 3 \mu\text{m}$) el valor es prácticamente independiente del espesor de la capa de alúmina.

La tendencia de los valores experimentales estaría de acuerdo con los cálculos realizados, donde la influencia de los procesos de relajación determina en gran medida los valores experimentales a partir de un determinado espesor de la capa de alúmina. La influencia de la deformación plástica en las medidas experimentales se indica por medio de la barra de errores que se muestra en cada medida para un valor determinado de espesor, probando la presencia de componentes locales de tensiones residuales en la prueba de volumen analizada dispersando el valor absoluto. Los espectros de las parejas de líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ no cumplían los parámetros de ajustes de picos R, mostrando la superficie de la capa de alúmina, a periodos cortos de oxidación, la influencia de la preparación superficial anterior al proceso de oxidación, y a periodos largos de oxidación, la influencia de la deformación tipo “ondulamiento”. Los dos tipos de irregularidades superficiales dan lugar al mismo efecto, altos y bajos niveles de tensión en la misma bajo la influencia de la curvatura superficial.

En el caso de la aleación ODS PM 2Hf tipo lámina (0,15 mm espesor), el análisis de las tensiones residuales se concentró en el efecto de la velocidad de enfriamiento. El rango de los valores absolutos de tensiones residuales medias en

función del espesor de la capa de alúmina, se sitúan, de forma general, entre medias de las otras dos aleaciones tipo lámina, de acuerdo, en principio, con las propiedades mecánicas. La influencia de la velocidad de enfriamiento en los espesores menores de capa de alúmina, se acentúa a partir de espesores mayores de 3 μm , figura 86b. El valor correspondiente a un enfriamiento en agua es relativamente alto e idéntico al medio en la aleación PM 2000, resultando los demás valores similares en ambas aleaciones ODS.

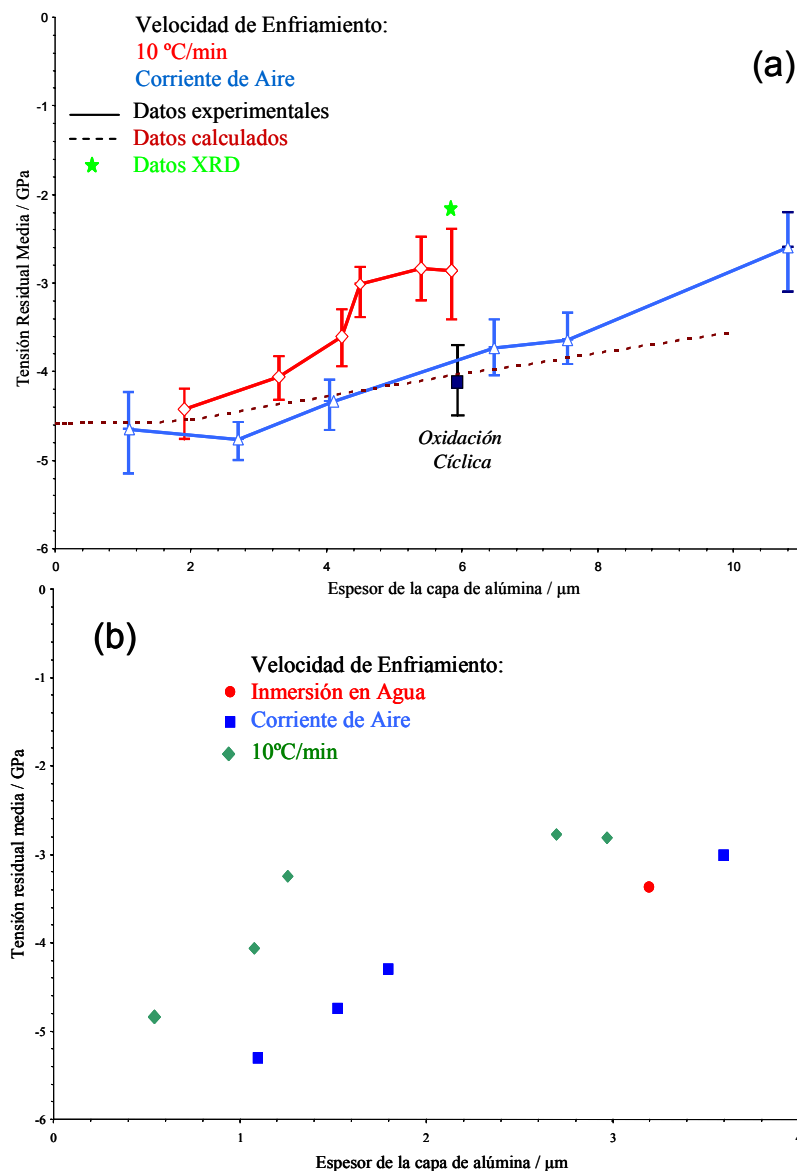


Figura 86. Medidas experimentales y calculadas de la tensión residual media en la capa de Alúmina formada a 1200°C en: **a)** Análisis del efecto del espesor de Aluchrom YHf (Lote JDB espesor 1 mm). **b)** Análisis del efecto de la velocidad de enfriamiento en la aleación PM 2Hf (Lote HZH espesor 150 μm).

El cálculo de las tensiones de crecimiento a temperatura de oxidación (1200°C) de la capa de alúmina, para las aleaciones PM 2000 (figura 87a) y Aluchrom YHf (figura 87b) enfriadas en aire, fueron calculadas según la aproximación (36):

$$\sigma_{Gr} = (\sigma_{res} - \sigma_{th}) \frac{E_{Ox}^{HT}}{E_{Ox}^{RT}} \quad \text{Ec. 54}$$

Donde “ σ_{Gr} ”, indica la tensión de crecimiento del óxido a temperatura de oxidación, “ σ_{res} ” la tensión residual media a temperatura ambiente, “ σ_{th} ” el cálculo de la tensión térmica introducida durante periodos de enfriamiento, “ E_{Ox}^{HT} ” y “ E_{Ox}^{RT} ” el módulo de Young del óxido a temperatura de oxidación y temperatura ambiente respectivamente. En la aleación PM 2000, la tensión en enfriamiento fue tratada matemáticamente asumiendo un comportamiento elástico del óxido y el metal, resultando similares la forma y pendiente de ambas curvas para la tensión de crecimiento del óxido a las obtenidas para las curvas experimentales de tensión residual media.

El valor máximo de la tensión de crecimiento del óxido se sitúa en valores cercanos a -1,0 GPa en la aleación ODS (figura 87a) independiente del espesor de la aleación, situándose este valor en -1,2 GPa en el caso de extrapolar ambas curvas asumiendo una capa de alúmina formada sobre la aleación infinitamente fina. La muestra de menor espesor exhibe un periodo aparente de transición en los valores obtenidos de tensión, de un estado de crecimiento de tensión de compresión a uno de tracción, cuando el espesor de la capa de alúmina se sitúa alrededor de 3 μm , disminuyendo a partir de este punto en menor proporción que en espesores menores.

En el caso de la aleación Aluchrom YHf (figura 87b), el crecimiento máximo de tensiones a la temperatura de oxidación es ligeramente mayor que en la aleación anterior, -1,6 GPa, aunque la reducción de las tensiones en función del espesor de la capa de alúmina es mucho más pronunciada en este caso e independiente del espesor del material base. Igualmente se observa una transición entre estados de tensión de crecimiento a compresión y tracción dependiendo del espesor del metal: en el material más delgado ocurre antes que

en el material de mayor espesor, a valores de 2,5 μm , siendo los espesores mayores de alrededor de 4,8 μm . Una vez alcanzada esta zona de transición, el valor de la tensión de crecimiento se mantiene constante en los espesores mayores, aunque el material de espesor menor incrementa el valor exponencialmente.

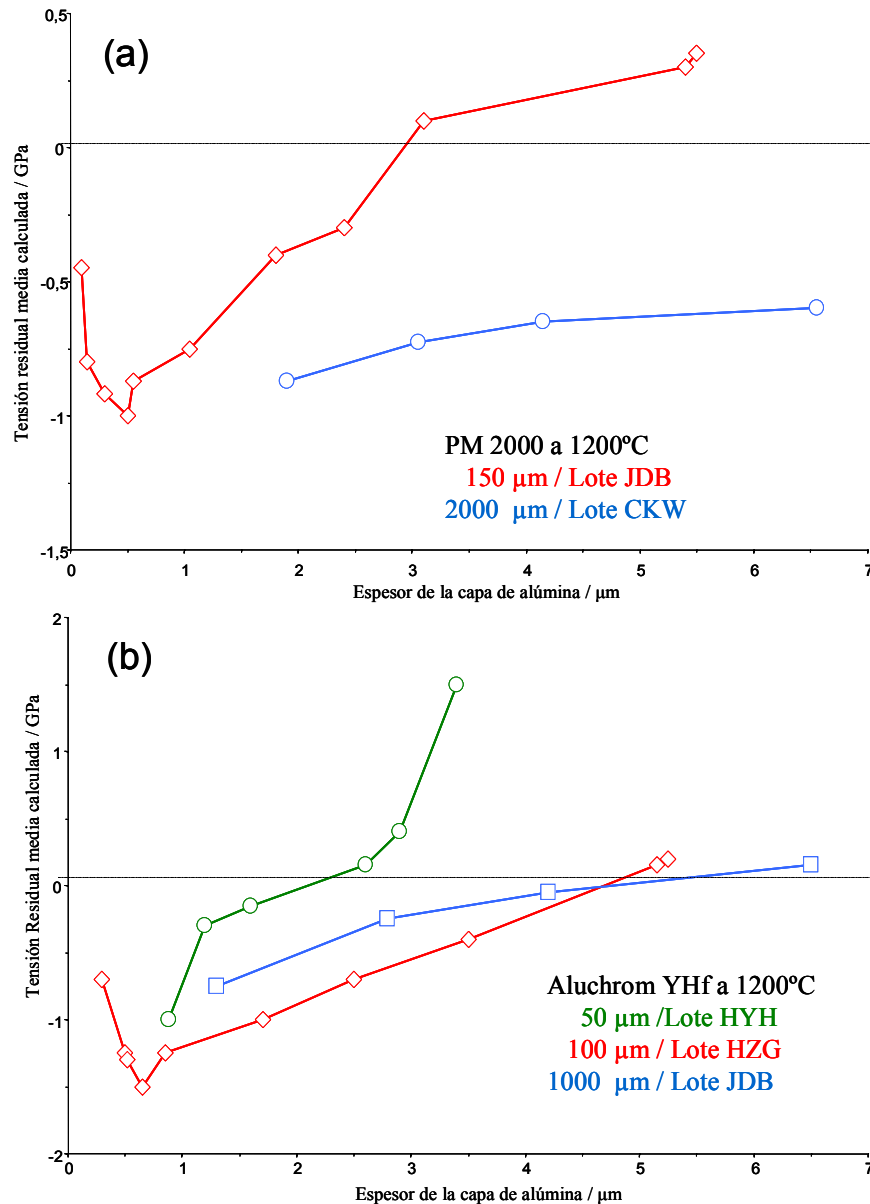
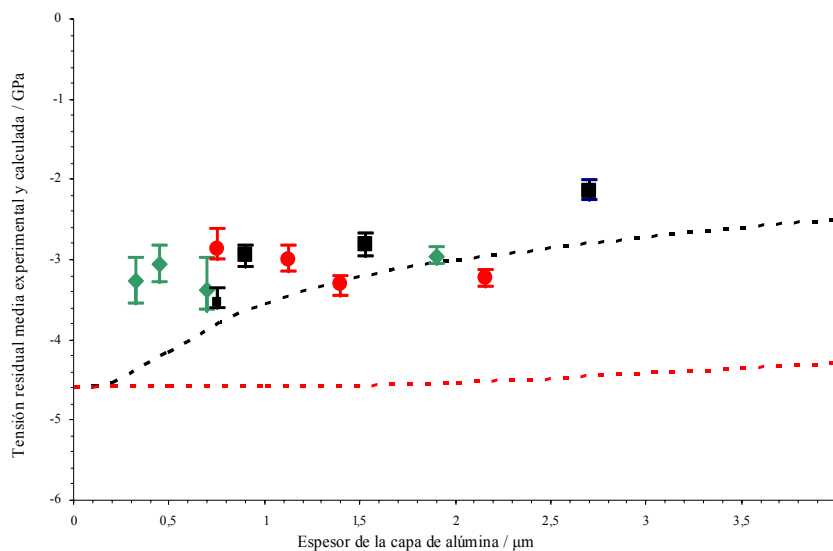


Figura 87. Resultados calculados de la tensión (ecuación 98) a temperatura de oxidación residual media en la capa de Al_2O_3 formada a 1200° C mostrando el efecto del espesor del metal: (a) PM 2000 y (b) Aluchrom YHf.

El análisis de las tensiones residuales medias se realizó a temperatura de 1100°C (figura 88) en las muestras oxidadas en Ar -20%O₂ bajo una velocidad de enfriamiento de 10°C/min. Respecto a los valores medidos en la temperatura superior, se observa un valor absoluto menor en todas las medidas (alrededor de 1 GPa), resultando la diferencia máxima entre las medidas a periodos cortos de oxidación. Los experimentos de oxidación resultaron insuficientes para obtener un espesor de la capa de alúmina mayor de 3 µm, provocando en los experimentos obtenidos un valor constante de tensión residual en las aleaciones ODS, siendo máximo el valor de la tensión residual media en la aleación Aluchrom YHf (-3,75 GPa) y dependiente con el espesor del óxido.

En esta última aleación decrece continuamente el valor experimental con el espesor de la capa de óxido, sin embargo en las aleaciones ODS se observa un comportamiento anómalo hasta pasado cierto periodo de oxidación, especialmente en la aleación PM 2000, relacionado con la presencia de fases metaestables en distintos mecanismos de formación de la capa de Alúmina (caso de PM 2000 y PM 2Hf).



6. ALEACIONES NiCrAlY

6.1 COMPOSICIÓN DE LAS ALEACIONES

La composición química detallada de las aleaciones y recubrimientos tipo NiCoCrAlY investigados, se muestra en la tabla 11. Las aleaciones base níquel (lotes DCA y DCB) difieren en la composición de elementos mayoritarios, cromo y aluminio, dando lugar a que la composición Ni-26%Cr7%Al de lugar a capas de óxido formadas por mezcla de Cr_2O_3 y Al_2O_3 (fase γ -NiAl), mientras que la composición Ni-9%Cr20%Al desarrolla, en principio, una capa de alúmina (fase β -NiAl). La composición del recubrimiento base cobalto (lote JRZ), se ajusta a una composición de elementos estándares mayoritarios en recubrimientos del tipo capa de enlace, denominados “*bond coat*” (BC), utilizados en muestras tipo TBC. Bajo condiciones de oxidación a elevada temperatura, estos recubrimientos desarrollan la formación de una capa continua de alúmina sobre la superficie del recubrimiento.

Tabla 11. Composición química en % peso de los materiales base NiCoCrAlY investigados. Desviación relativa % en masa: $\pm 25\%$ ($C < 0,1$); $\pm 10\%$ ($0,1 \leq C \leq 1$); $\pm 3\%$ ($C > 1$)

Composición (% peso)	Clase de Material		
	Barra modelo		Recubrimiento
	Lote DCA	Lote DCB	Lote JRZ
Ni	70,8	66,6	28
Cr	8,7	26	24
Al	20	7	10
Y	0,4	0,4	0,6
Ti	<0,003	<0,003	
Co	-	-	37,5
Si	<0,008	<0,008	-
C	<0,001	<0,001	-
S	<0,001	<0,001	-
N	<0,0036	<0,0036	-
O	<0,0047	<0,0047	-

La selección inicial de este tipo de materiales se entiende como una introducción a la aplicación de la técnica RFS como análisis complementario de

capas de alúmina formadas en este tipo de materiales multifásicos (γ -Ni, β -NiAl, α -Cr, etc.), similares a los utilizados como “*bond coat*” en muestras TBC (161). Las conclusiones en el análisis de la pareja de líneas R de fluorescencia del ión cromo en alúmina (RFS) aplicadas en las capas de alúmina generadas de forma homogénea y continua en las aleaciones base hierro, se utiliza junto a técnicas como SEM/EDX, SNMS y TEM para el estudio de este tipo de capas de óxido. La evaluación de los resultados obtenidos se realizará en base al análisis de la cinética de oxidación y los fenómenos de transporte en el rango de temperatura comprendido entre 900°-1100°C, en periodos de oxidación reducidos, mientras que el análisis del estado de tensión de la capa de alúmina se realizó entre 1000°-1100°C, en dos regímenes diferentes de enfriamiento (10°C/min y 600°C/min). Los experimentos en atmósfera controlada tipo Ar-H₂(4%)-H₂O(2%) tienen como objetivo principal disminuir la presión parcial en la superficie de la aleación y evitar la formación de óxidos de níquel, evaluando los cambios de pendientes de las curvas Kp con mayor exactitud.

6.2 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN

En la figura 89, se muestran los experimentos termogavimétricos realizados en los tres lotes, DCA, DCB y JRZ, en el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1100°C, durante 45 horas en Ar-20%O₂ y Ar-H₂(4%)-H₂O(2%). Además, en cada figura se muestra la representación de Arrhenius (Kp frente al tiempo de oxidación) en base a la temperatura para el caso de Ar-20%O₂, mostrando el rango completo de experimentos. Los experimentos de oxidación isoterma indican un comportamiento sub-parabólico o parabólico en base a la temperatura y a la composición de la aleación, típico de capas de óxido desarrolladas por oxidación a través de los límites de grano, sin observarse desprendimientos de partes de la capa de óxido. De acuerdo con las composiciones nominales de la tabla 11, se espera, principalmente, la formación de una capa homogénea de alúmina, junto a la de óxidos nucleados del tipo NiO, Cr₂O₃, Ni(Al, Cr)₂O₄, NiTiO₃, Y₂TiO₂, Y₃Al₅O₁₂, en los límites de grano del metal (23, 103).

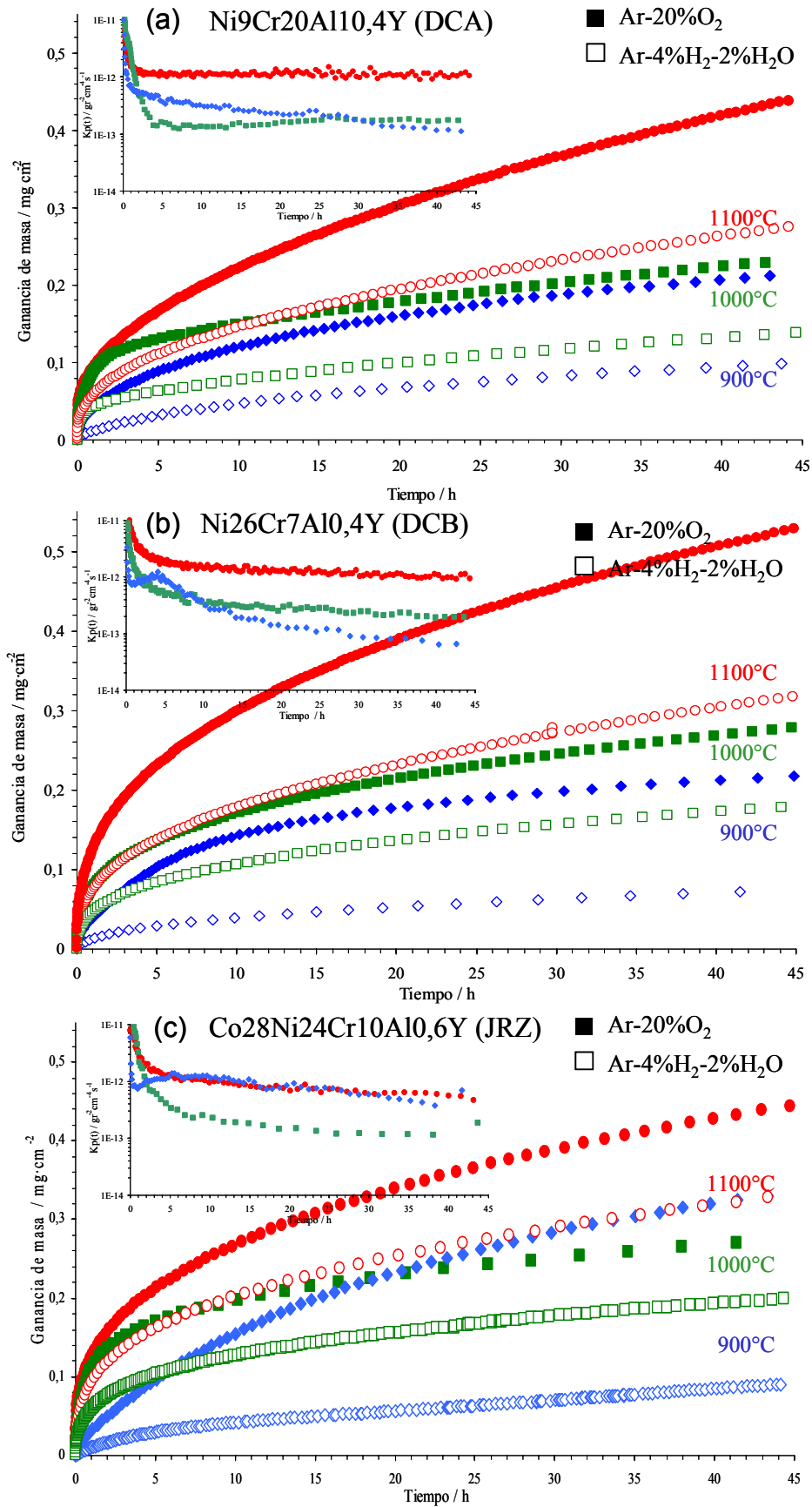


Figura 89. Ganancia de masa frente al tiempo en materiales base de níquel bajo oxidación isoterma entre 900°-1100°C durante 45 horas en Ar-20%O₂ y Ar-H₂(4%)-H₂O(2%).

En la figura 89, se puede observar que la mayor ganancia de masa corresponde a la mayor temperatura de oxidación en todos los casos, 1100°C en el Lote DCB ($>0,5 \text{ mg/cm}^2$), resultando los valores en menores rangos de temperatura dependientes del tiempo de oxidación y de la composición. En todos los experimentos termogavimétricos se observa una menor ganancia de masa en ambientes tipo Ar-H₂ (4%)-H₂O, aunque los perfiles obtenidos en todas las curvas son similares. El mayor valor de ganancia de masa corresponde al lote DCB, en el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1100°C, destacando en el lote DCA, un valor constante de K_p relacionado con el crecimiento exclusivo sobre la aleación de una capa homogénea de alúmina.

A 900°C, el lote JRZ, muestra una curva cuyo primer tramo es prácticamente exponencial, similar al lote DCB, aunque en menor media, conectándose con el crecimiento o transformación de fases metaestables en la capa de óxido y/o a la formación de óxidos distintos a la alúmina, al mostrar una fuerte dependencia con el tiempo de oxidación. En cualquier caso, el valor de la ganancia de masa es similar en las tres aleaciones en el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1000°C, incluso superior en el caso del lote JRZ, relacionado con el salto observado (flecha verde en figura 89b-c) en el valor de K_p en las gráficas insertadas en la figura 89.

En la figura 90, la constante de velocidad de oxidación se muestra como una representación de Arrhenius (K_p vs t). La reducción de la velocidad de crecimiento con el tiempo de oxidación es constante según la pendiente de la curva, a excepción de 900°C. Se puede tener en cuenta la posibilidad de una variación tan grande en el valor de K_p por el crecimiento de un óxido diferente a la alúmina, ya que entre las atmósferas utilizadas, existe una reducción notable en el valor de K_p desapareciendo el salto en la pendiente de K_p en Ar-H₂-H₂O. A 1000°C en el lote DCA, se observa una velocidad de crecimiento elevada a cortos periodos de oxidación, disminuyendo la pendiente de la curva con el aumento del tiempo de oxidación, mientras que en los demás lotes, la pendiente se mantiene constante. Este comportamiento se suele identificar con un fenómeno de transformación de fase en función del tiempo de oxidación y de la temperatura. Los datos dispersos observados en el lote JRZ en atmósferas tipo Ar-H₂-H₂O y

entre 900°-1000°C, indican la inestabilidad en la constante de crecimiento producida por el crecimiento irregular de la capa de óxido.

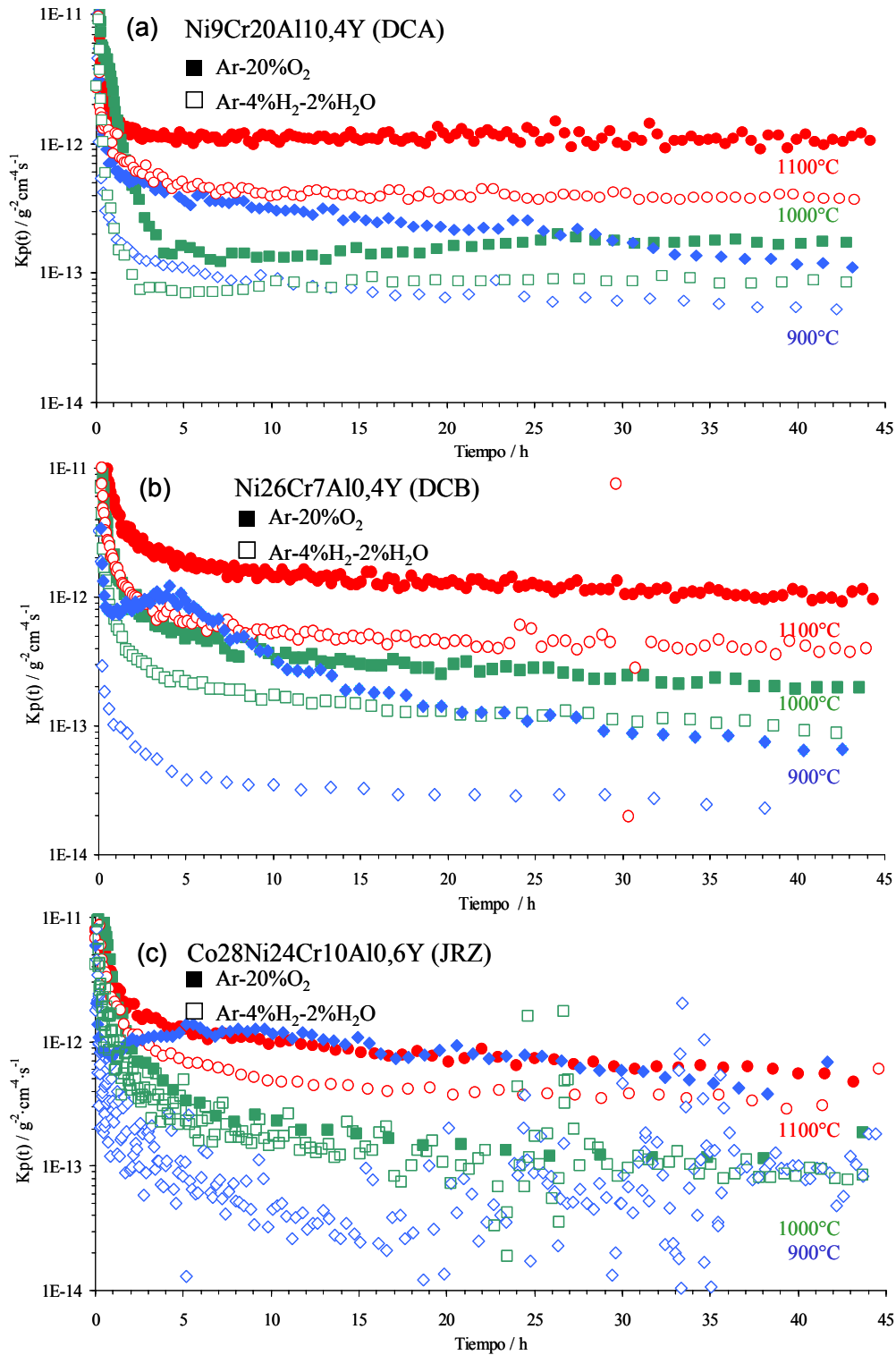


Figura 90. Dependencia de la temperatura y del tiempo con la constante de velocidad, K_p , calculada de la ganancia de masa frente al tiempo (figura 89), entre 900°-1100°C en Ar-20% O₂ y Ar-4%H₂-2%H₂O.

Junto al análisis de los datos termogavimétricos, se analiza la sección transversal en cada rango de temperaturas estudiado, relacionando los valores de Kp y la ganancia de masa. A la temperatura de 900°C, se observa la presencia, en todas las aleaciones oxidadas durante 45 horas en Ar-20%O₂, de la estructura tipo láminas, identificada como fase metaestable θ -Al₂O₃.

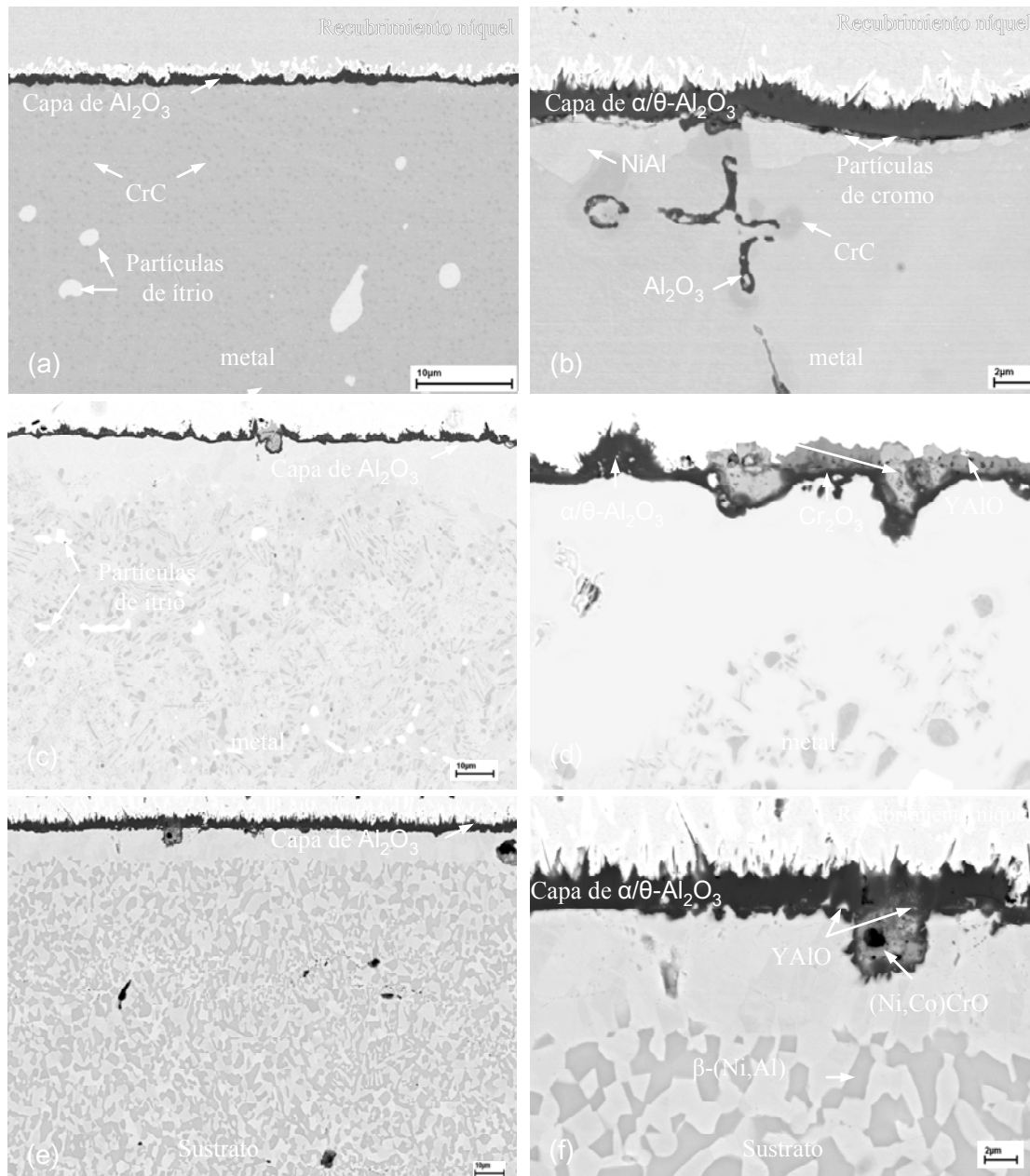


Figura 91. Análisis EDX de la sección transversal de la capa de óxido formada tras la oxidación isoterma a 900°C en Ar 20%O₂ durante 45 horas en Ar-20%O₂: **a-b)** lote DCA; **c-d)** lote DCB; y **e-f)** lote JRZ.

Los lotes DCA y JRZ señalan una presencia masiva de estructuras tipo laminar formando una capa homogénea de alúmina, donde el lote DCB muestra una distribución localizada de estas estructuras alrededor de óxidos embebidos en la capa de alúmina. Además de la capa de alúmina formada, se observa la inclusión, en forma de óxidos o elementos metálicos de los elementos mayoritarios, en función de la composición del sustrato.

En el lote DCA, se contempla la acumulación de una fina capa de cromo en la intercara alúmina-metal (figura 91b), así como una dispersión de pequeños carburos de cromo y grandes partículas de ítrio por toda la matriz metálica (figura 91a).

En el lote DCB, la presencia de óxidos (NiO y Cr_2O_3) interrumpen la homogeneidad en la capa de alúmina y, el lote JRZ, se observa una dispersión de óxidos complejos formados por ítrio, níquel, cromo y cobalto. En este último lote, se observa una zona de reducción del BC de unos $20\mu\text{m}$, surgiendo en el resto de la matriz metálica la fase rica $\beta\text{-NiAl}$ (figura 91f). La aparición de los óxidos (Ej. NiO_2) en el lote DCB, explicaría el salto en la pendiente de la curva de Kp (figura 89b, flecha verde).

En la figura 92, se muestra el análisis de la sección transversal de la capa de alúmina por medio de EDX, a 1000°C , mostrando la presencia de estructuras tipo laminar en función de la composición y del tiempo de oxidación, además de una distribución de óxidos embebidos en la capa de alúmina. Las imágenes corresponden tanto a cortos (figuras 92a-b, lotes DCA y DCB respectivamente) como a largos periodos de oxidación (figura 92c lote DCB y figura 92d-e lote JRZ), indicando la completa transformación de fase a 45 horas, y su influencia en los primeros momentos de oxidación. La presencia de las estructuras tipo laminar de fase metaestable se observan en la parte externa de la intercara óxido-gas correspondiente al lote DCA (figura 92a), y es detectable también, de forma localizada, en el lote DCB (figura 92b), concluyendo con una capa homogénea y lisa de alúmina (figura 92c) en largos periodos de oxidación. La presencia de grietas a través de la capa de alúmina es visible en el lote DCB (figura 92c flechas verdes), las cuales alcanzan la intercara capa de óxido-gas. Probablemente, la aparición de distintos óxidos voluminosos debajo de la capa de alúmina, provoca la nucleación y crecimiento de estas grietas.

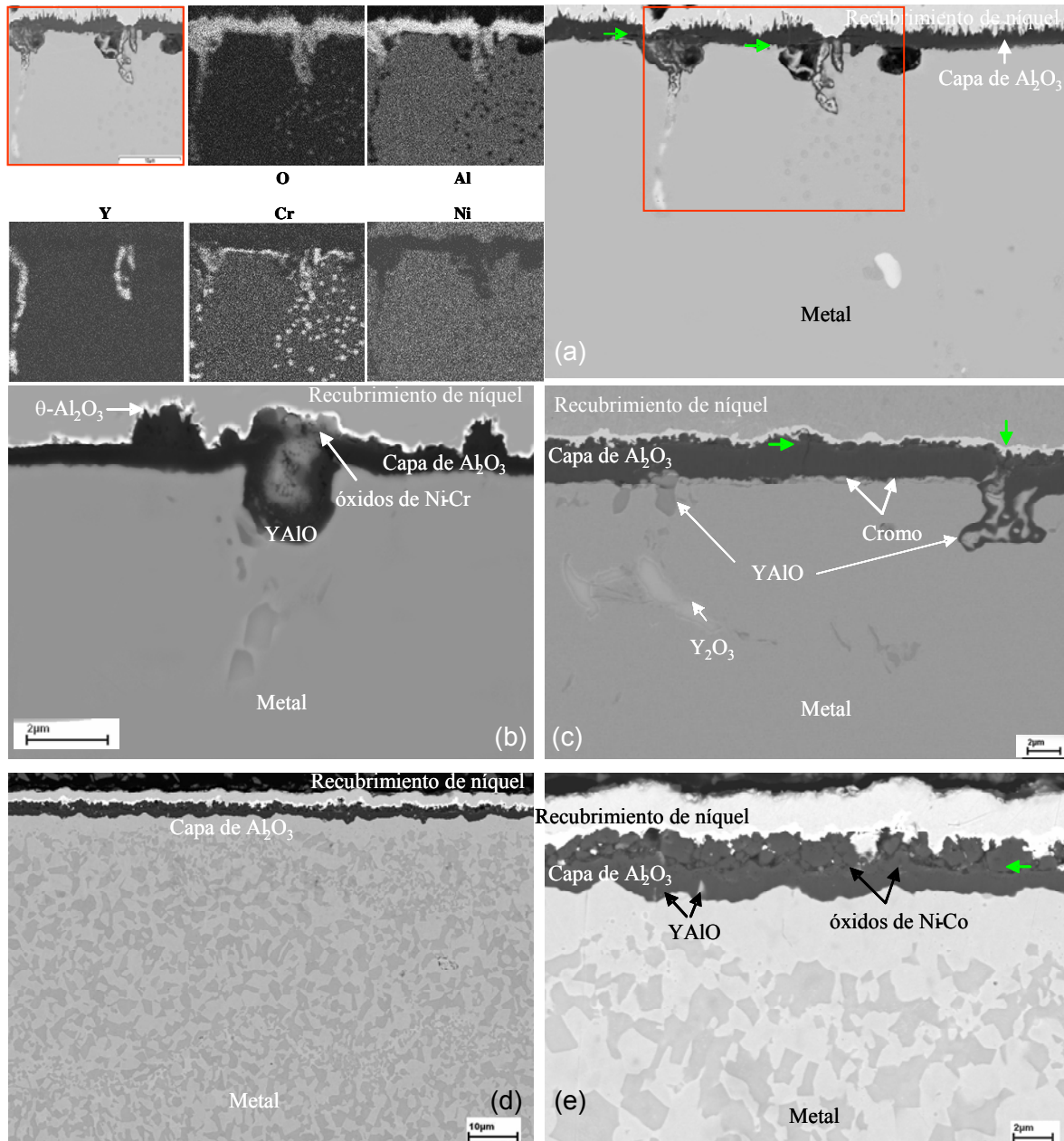


Figura 92. Análisis EDX de la sección transversal de la capa de óxido formada tras la oxidación isoterma a 1000° C en Ar-20%O₂: (a-b) lote DCA (3 h), (c-d) lote DCB (3 h) y (e-f) lote JRZ (45 h).

En cambio, en el lote DCA, las grietas observadas transcurren paralelas a la intercara metal-óxido, nucleadas en la zona de crecimiento de óxidos del tipo Y-Al de gran tamaño (figura 92a flechas verdes). En la misma figura, se observa de forma clara una fina capa de óxidos de Cr₂O₃ en la intercara metal-óxido. La presencia de cromo en la intercara óxido-metal en el lote DCB sigue una dependencia clara con el tiempo de oxidación, difundiendo inicialmente óxidos del tipo Y-Al. En el lote JRZ se detecta una capa de alúmina lisa y homogénea,

dividida en una parte externa donde se detecta la presencia de espinelas formadas por níquel y cromo, y otra parte interna formada exclusivamente por aluminio, en el que podemos contemplar un efecto de anclaje "*pinning effect*" de óxidos pequeños tipo YAlO.

La situación de la capa de alúmina formada sobre los tres lotes a 1100°C se analiza por medio de la técnica de mapas de distribución de elementos retro-difundidos (EDX, figura 93). La intercara óxido-metal plantea una morfología planar, donde los lotes DCB y JRZ muestran cierta deformación plástica, lo que da lugar a grandes grietas (figura 93a) en las zonas cercanas a los óxidos de ítrio.

Se aprecia que la difusión de cromo en la capa de alúmina depende del tiempo de oxidación y de la composición, variando quizás la composición del óxido formado. En el lote DCA está localizada intermitentemente en la intercara metal-óxido, incluso en las partes donde se observa oxidación interna (figura 93a, 45 h). En cambio, en los lotes DCB y JRZ el óxido de cromo está situado en la intercara óxido-gas de la capa de alúmina, formando en ambos casos una capa de óxido homogénea, continua y delgada. También se aprecia la presencia de níquel (y cobalto, lote JRZ) en la intercara óxido-metal de la capa de alúmina, coincidiendo con la presencia de cromo formando, seguramente, algún tipo de espinela. El lote JRZ, presenta una superficie más ondulada que en los otros lotes, provocando la formación de irregularidades en la parte externa del metal, localizándose cavidades debajo de la capa de alúmina.

La presencia masiva de ítrio en la capa de alúmina muestra distinta posición, tamaño y forma dependiendo de la composición del sustrato, lo que lo diferencia notablemente del lote JRZ, donde las partículas de ítrio se distribuyen por toda la capa de un tamaño pequeño (del orden de décimas de nanómetros), mientras que en los demás lotes la presencia está más localizada y de mayor tamaño (del orden de nanómetros). La influencia de la difusión de elementos mayoritarios hacia la intercara óxido-metal parece determinar el análisis de la ganancia de masa y los valores de Kp.

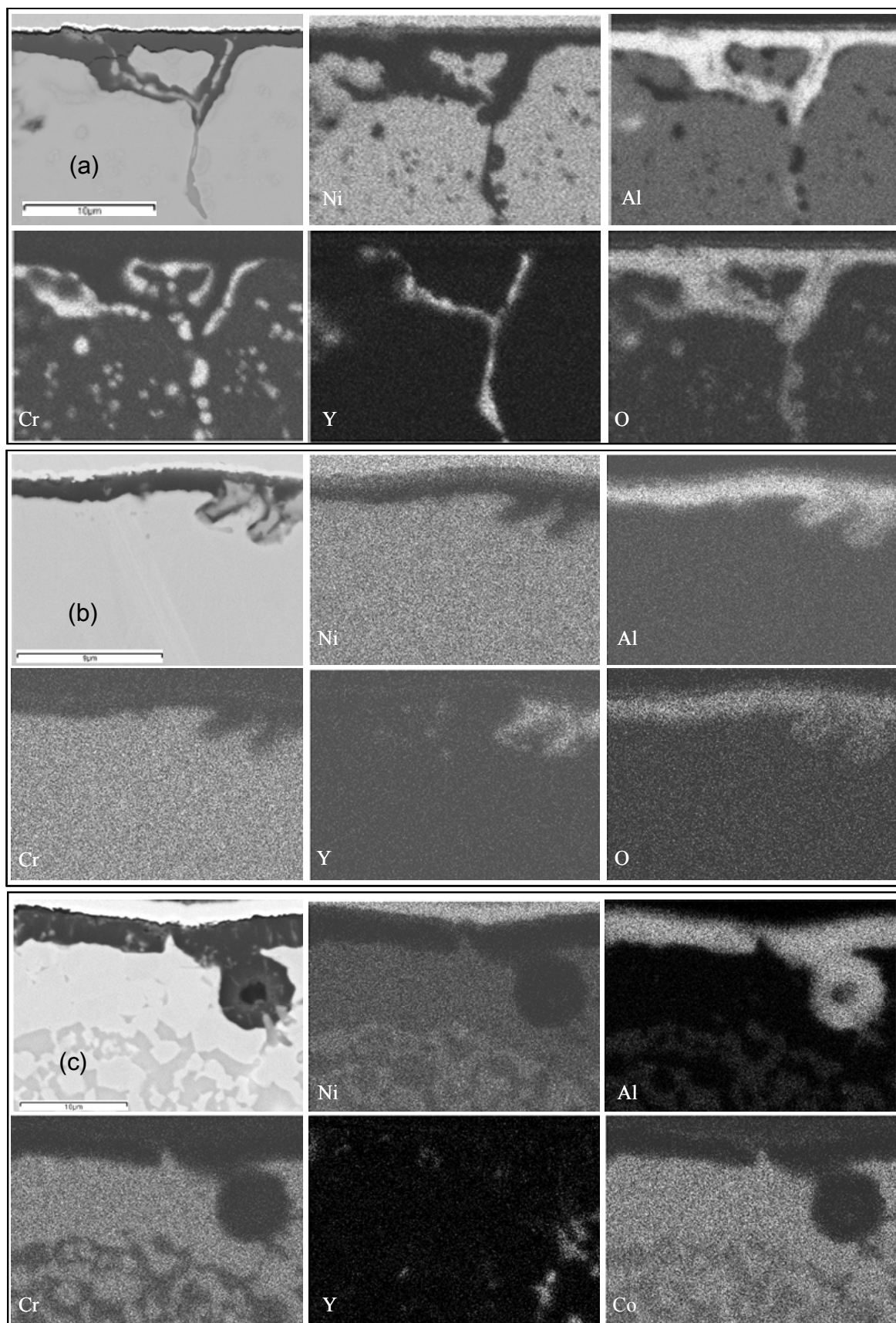


Figura 93. Análisis EDX de la sección transversal de la capa de óxido formada tras la oxidación isoterma a 1100°C en Ar-20%O₂: (a) lote DCA (45 h), (b) lote DCB (3 h) y (c) lote JRZ (45 h).

6.3 CARACTERIZACIÓN Y MORFOLOGÍA DE LA CAPA DE ÓXIDO

La caracterización de la capa de alúmina se llevará a cabo por medio de las técnicas SEM/EDX (caracterización y morfología superficial y en sección), TEM (caracterización en sección), PLPS (caracterización de fases de Alúmina) y SNMS (caracterización y distribución de elementos en profundidad).

6.3.1 ANÁLISIS A TEMPERATURA DE 900°C

El análisis de la morfología superficial en los tres lotes desveló la estructura típica laminar, asociada a la presencia en la capa de alúmina de las fases metaestables $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a tiempos de oxidación reducidos, cubriendo de manera homogénea toda la superficie del metal (figura 94a-c-e). Sin embargo, la presencia de este tipo de estructuras depende del tiempo de oxidación y de la composición de la aleación. Los lotes DCA y JRZ muestran estructuras laminares similares, más definidas, típicas de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 94a-f) y distribuidas homogéneamente sobre toda la superficie, indicando la presencia de granos de la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, debajo de las láminas de fase metaestable (figura 94f). El lote DCB muestra una distribución irregular de estructuras bien definidas tipo laminar (figura 94d).

La distribución heterogénea de este tipo de estructuras se localiza, preferentemente, en las líneas del proceso de desbaste (figura 94c) y alrededor de óxidos nucleados durante periodos de oxidación pequeños (figura 94d), tipo NiO y, más tarde espinelas tipo $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{Ni}_2\text{O}_4$, localizando tales óxidos en los límites de grano. La presencia de óxidos del tipo YAlO en la superficie resulta mucho menor que en anteriores óxidos, pudiendo relacionar la difusión de estos elementos por el transporte hacia el exterior de cationes en las primeras etapas de oxidación. En el lote JRZ, la irregularidad superficial (tipo cavidades, figura 94e) estaría conectada con el proceso de deposición del recubrimiento, mostrando zonas en las que existe una dispersión de elementos como níquel y cromo y otras donde se ha formado una capa homogénea de fase metaestable $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de tamaño reducido, a diferencia de la estructura de laminas de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 94d-f).

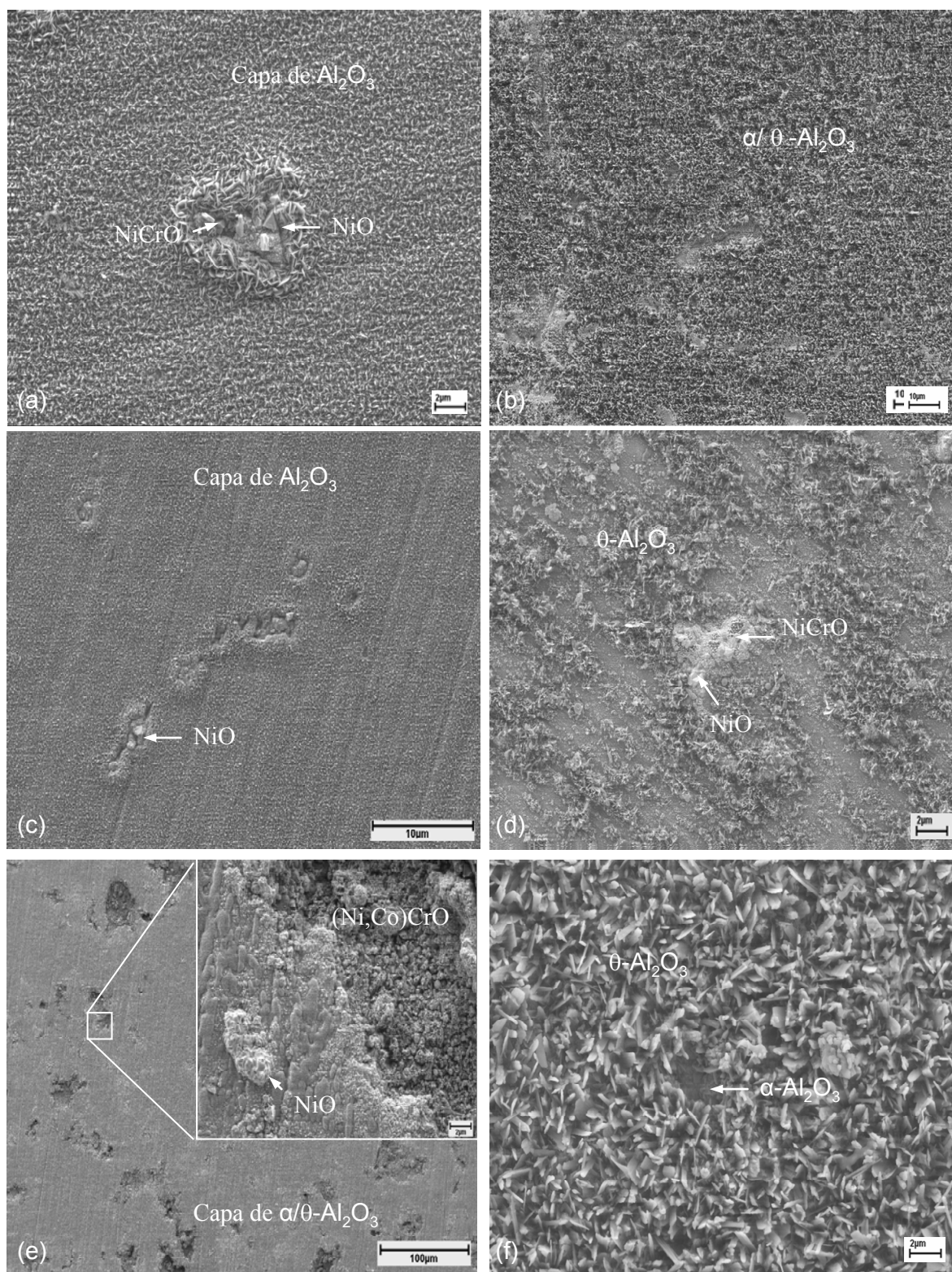


Figura 94. Morfología superficial de la capa de óxido formada tras oxidación isoterma a 900°C en Aire (1 h, figuras 94 a-c-g) y Ar-20\%O_2 (45 h, figuras 94b-d-f): **(a-b)** Lote DCA; **(c-d)** Lote DCB; **(e-f)** Lote JRZ.

El análisis de la morfología superficial de la capa de alúmina se caracterizó por medio de la técnica de RFS, mostrando los espectros más representativos de cada lote, (figura 95). En ella se indica, por medio de flechas, las posiciones medias de la pareja de líneas R_1/R_2 del ión Cr^{3+} en las siguientes fases: $\gamma-Al_2O_3$, ensanchamiento espectral entre 14300 y 14700 cm^{-1} ; $\theta-Al_2O_3$ a frecuencias de 14620-14520 cm^{-1} y $\alpha-Al_2O_3$ a frecuencias de 14400-14432 cm^{-1} . El análisis muestra una fuerte dependencia del tiempo de oxidación y de la composición del sustrato de los espectros emitidos, identificando, en todos los casos la capa de óxido formada exclusivamente por alúmina.

El lote DCB, se diferencia del resto, básicamente por la presencia de la fase estable $\alpha-Al_2O_3$ a periodos cortos de oxidación, exhibiendo espectros bimodales en la pareja de líneas R del ión Cr^{3+} en $\alpha-Al_2O_3$ (figura 95, el espectro rojo está fijado con parejas dobles de líneas R), denotando diferentes estados de tensión locales. La presencia de la fase metaestable $\gamma-Al_2O_3$ (identificada por el ensanchamiento de la banda espectral) desaparece transcurridas 10 horas y, como resultado, su presencia es menor que en los demás lotes. Esta situación da lugar a una capa de alúmina formada por una mezcla de fases $\alpha/\theta-Al_2O_3$ con una emisión de intensidad de fluorescencia reducida (comparada con los otros lotes), aunque la presencia de la fase metaestable se detecta en pequeñas áreas locales.

La situación es totalmente distinta en la capa de alúmina formada sobre la superficie del lote DCA, ya que se producen fases metaestables desde los primeros periodos de oxidación, denotando un alto estado de tensión al observar un alto valor de FWHM en la pareja de líneas R de la fase $\theta-Al_2O_3$. La proporción entre las fases disminuye con el tiempo de oxidación, provocando una presencia notable de la fase $\gamma-Al_2O_3$, en un periodo de oxidación de hasta 10 horas, donde la presencia masiva de la fase $\theta-Al_2O_3$ se aprecia por la presencia de sus líneas a frecuencias 14620 y 14550 cm^{-1} . También es detectable, aunque irregularmente, la existencia de la fase estable y sólo en los experimentos con ambiente oxidante, Ar-4% H_2 -2% H_2O , se encuentra distribuida homogéneamente, siendo este comportamiento similar en el lote JRZ.

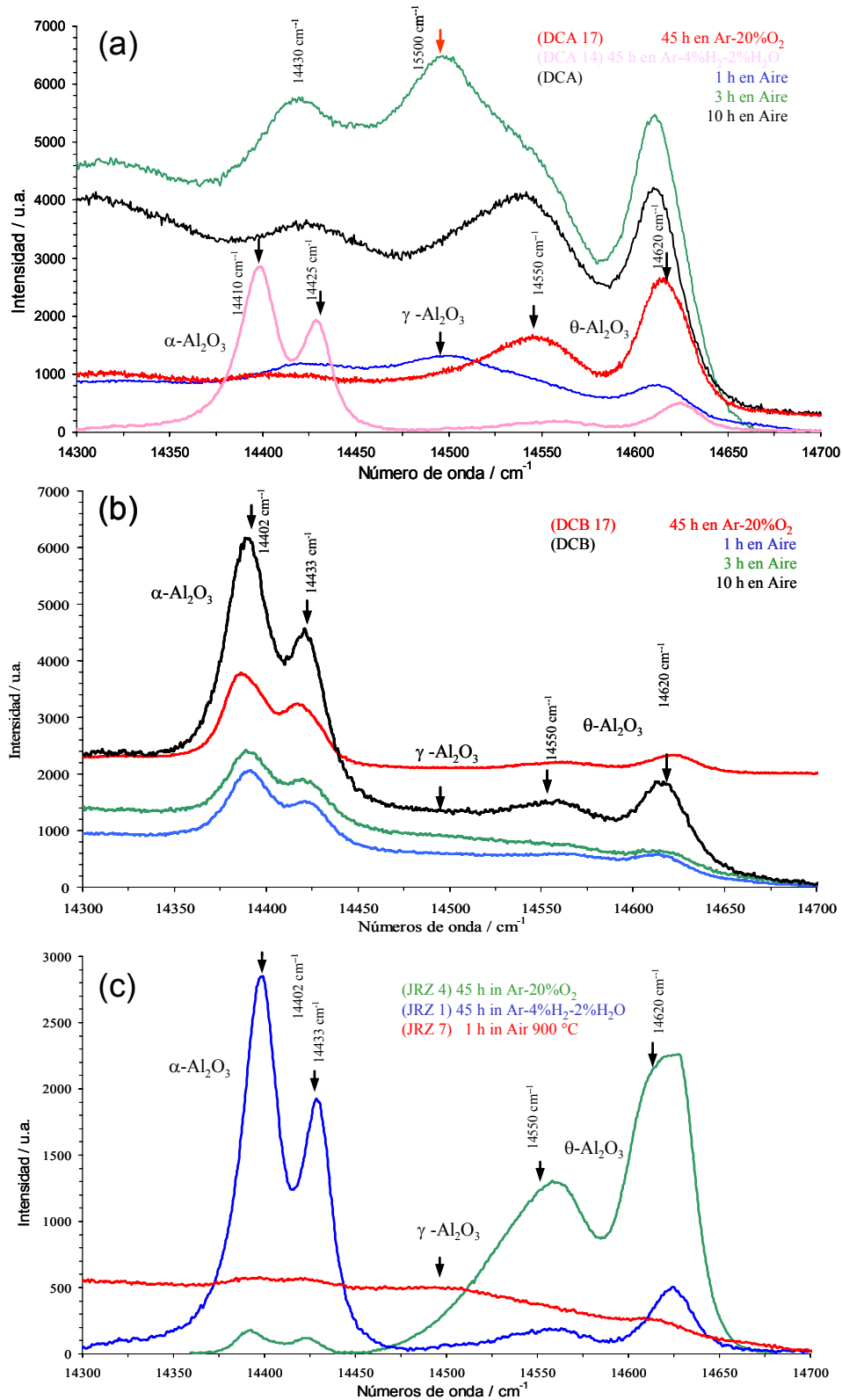


Figura 95. Resumen de los espectros de fluorescencia del ión Cr^{3+} en alúmina más representativos de la superficie de la capa de óxido formada a 900°C según las condiciones de oxidación: **a)** Lote DCA; **b)** Lote DCB y **c)** Lote JRZ, mostrando una fuerte dependencia de la composición y del tiempo de oxidación.

La diferencia entre los lotes JRZ y DCA se sitúa en la presencia del pico espectral a 14500 cm^{-1} (en periodos de oxidación pequeños), siendo similar en ambos materiales la presencia de parejas dobles de líneas R. La existencia del pico o ensanchamiento espectral situado alrededor de 14430 cm^{-1} en ambos lotes, indicaría la presencia de fase alfa en la capa homogénea, resultando puntualmente identificada la fase estable alfa alrededor de los límites de grano del sustrato, localización preferencial para el cambio de fase. Cuando la aparición de la fase estable es detectable, el salto de frecuencia de la pareja de líneas R de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ decrece unos 9 cm^{-1} , provocando una disminución del valor del estado de tensión por transformación de fases.

El lote JRZ, muestra una distribución de fases en la capa de alúmina similar al lote DCA, aunque existen diferencias. En los primeros periodos de oxidación, la fase predominante en la capa de alúmina parece ser una mezcla de fases metaestables, donde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la de mayor presencia, indicada por el ensanchamiento espectral a $14300\text{-}14700\text{ cm}^{-1}$; donde se detecta un pico situado a 14500 cm^{-1} ; y débilmente la pareja de líneas R de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ situada a 14620 cm^{-1} y 14450 cm^{-1} . En función del tiempo de oxidación, largos periodos de oxidación indican la presencia masiva de parejas dobles de líneas R de fluorescencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (espectros bimodales señalados con parejas de flechas de distintos tono verde), denotando un estado de tensión local en la prueba de volumen analizada, posiblemente por la aparición de la fase estable alfa (espectro rojo, baja resolución de las líneas situadas alrededor de 14400 cm^{-1}). La fuerte dependencia del proceso de transformación con el ambiente oxidante, señala una presencia masiva de fase estable en la superficie de la alúmina, existiendo aún la fase metaestable en toda la superficie.

En la figura 96 se indica una comparación cualitativa entre las aleaciones oxidadas a 900°C , durante 45 horas, entre las intensidades relativas de las fases $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde los colores amarillo-rojo (rango de intensidad de 5 u.a.) muestran un valor máximo y los colores verde-azul son los indicadores de mínima intensidad (0,1 u.a.) en la intensidad de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 (I_θ/I_α). La distribución de la intensidad es homogénea en todos los casos, aunque en los lotes DCA y DCB la baja resolución espectral obtenida provocó que los

tiempos de adquisición fueran tres órdenes de magnitud mayor en la región espectral de la pareja de líneas R de la fase θ - Al_2O_3 (a $14500\text{-}14620\text{ cm}^{-1}$) que en la de α - Al_2O_3 (a $14300\text{-}14400\text{ cm}^{-1}$) que en caso de los lotes DCA y DCB. Por ello el eje de intensidad para el lote JRZ, es de menor orden que en los demás, al ser iguales los tiempos de adquisición en ambas fases. La baja señal de intensidad de las líneas de fluorescencia en estos lotes puede estar provocada por la disolución de gran cantidad de iones en la red atómica de la alúmina, reduciendo los centros de fluorescencia.

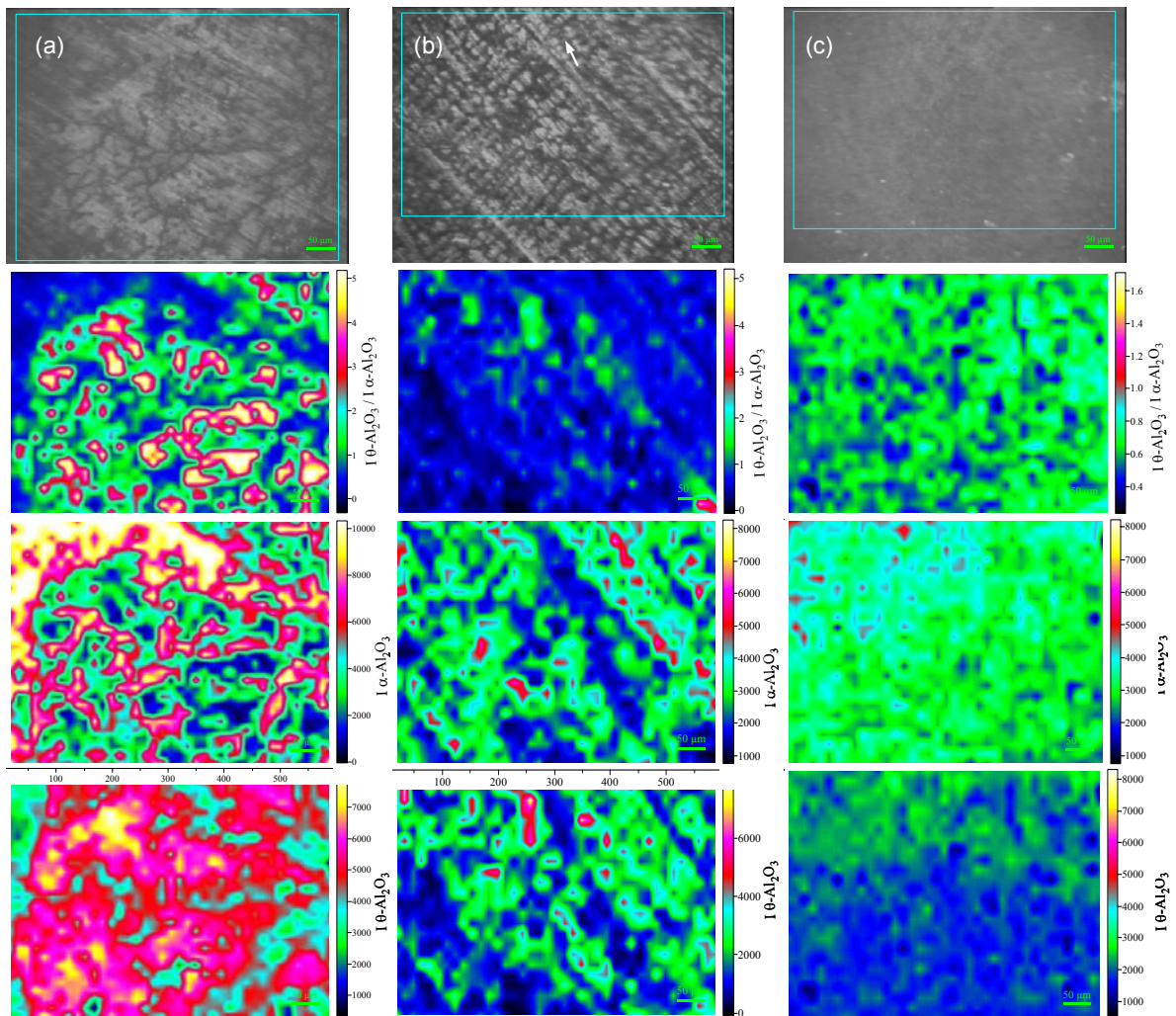


Figura 96. Mapas de la relación de distribución de intensidad de las líneas R de fluorescencia, $I_{\theta\text{-Al}_2\text{O}_3}/I_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, en las capas de óxido formado a 900°C durante 45 h en Ar-20\%O_2 : **(a)** DCA; **(b)** DCB; y **(c)** JRZ.

La distribución de intensidades elevada en el lote DCB se relaciona con las líneas de desbaste, donde puntualmente se observa un valor de la intensidad elevada, comparada con la tendencia de la superficie de la muestra donde el rango de intensidades es menor. En los lotes DCA y JRZ se observa una intensidad de hasta cinco órdenes de magnitud mayor en las líneas R según la relación de intensidades $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Debido al incremento de los parámetros de adquisición de los espectros, resultan confusos los mapas de distribución de fases en el lote JRZ, aunque se aprecia que la intensidad de señal en ambas fases es del mismo orden y, multiplicando por tres la intensidad relativa espectral de los valores del mapa (figura 96c), semejante a la situación indicada por el lote DCA (figura 96a).

Hay que reseñar que la presencia relativa de la fase estable en los mapas de distribución no está en desacuerdo con las medidas mostradas en la figura 95, al resultar este tipo de análisis de menor resolución espacial (objetivo de 20x, ya que el área de cada medida puntual que muestra el mapa en conjunto es de alrededor de 20 μm) que las medidas mostradas en la figura 95 (objetivo de 100x, ya que el área de cada medida puntual es alrededor de 2 μm). Además, la intensidad relativa de las líneas R de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta casi tres veces más intensa que la de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que al aumentar el área de análisis en medidas de baja resolución espectral aumenta la probabilidad de abarcar cantidades apreciables de fase estable, de mayor sensibilidad de emisión que la fase metaestable.

6.3.2 ANÁLISIS A TEMPERATURA DE 1000°C

En la figura 97, se señala la morfología superficial encontrada en la superficie de las aleaciones oxidadas a 1000°C en Ar-20%O₂, durante 45 horas, mostrando la identificación de la superficie de la capa de alúmina por medio de EDX. Todos los lotes analizados a periodos cortos de oxidación, indican la existencia de estructuras tipo laminar. El lote DCA muestra homogeneidad en la capa de alúmina de estructuras tipo $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, disminuyendo con el tiempo hasta alcanzar la distribución descrita en la figura 97a. El lote DCB muestra una distribución heterogénea y menos concentrada de estas estructuras, provocando

en el lote JRZ, un aumento de la presencia de esta fase con el tiempo, al contrario que los otros dos lotes.

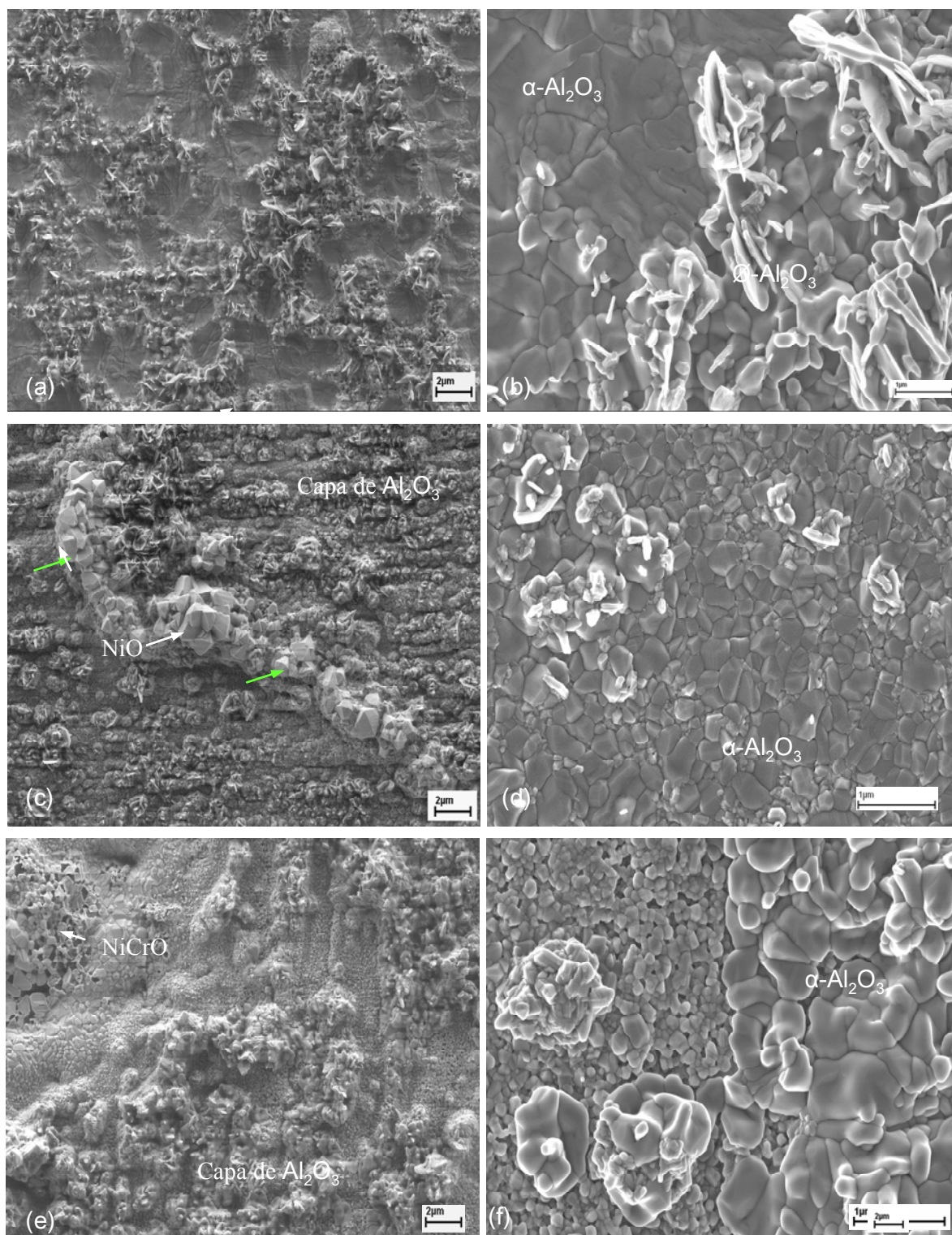


Figura 97. Morfología superficial de la capa de óxido formada tras oxidación isoterma a 1000°C en Ar-20%O₂ durante 45 horas: **(a-b)** Lote DCA; **(c-d)** Lote DCB; **(e-f)** Lote JRZ.

En los lotes DCB y JRZ, se observa la formación de óxidos en función tanto de la composición del material base (Ej. formación de óxidos de níquel o cobalto según composición) como del tiempo de oxidación (experimentos de una hora de oxidación mostraron óxidos similares). Sin embargo, el lote DCA muestra un carácter de formación similar al de esos óxidos, aunque en largos periodos de oxidación no se observa la presencia de NiO, pero si la presencia de espinelas tipo $\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ e YAlO. La superficie formada por estructuras tipo lámina, identificadas como fase metaestable $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, están localizadas alrededor de los límites de grano de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lote DCA, figura 97a), su distribución típica, justificada por la difusión catiónica hacia el exterior, al contrario que la distribución mostrada en los otros lotes (DCB y JRZ), donde se observa una formación de capa de alúmina imputable a la difusión iónica hacia el interior.

El tamaño de grano presentado por la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiende a mostrar un tamaño más homogéneo en los lotes DCB y JRZ que en el lote DCA, provocando varios órdenes de magnitud superiores en el tamaño de las estructuras tipo laminar en el lote DCA que en el lote DCB. La desaparición aparente de los óxidos formados en los primeros periodos de oxidación puede indicar el citado salto o variación de la pendiente de las curvas $K_p(t)$ y la ganancia de masa en periodos cortos de oxidación. Como en el rango de temperatura inferior, la formación de la capa de alúmina se asemeja al lote DCB (figura 94d), apreciando estructuras tipo “panal de abeja” (figura 97e) formadas por cromo y níquel, como se indicó a 900°C (figura 94e), donde la irregularidad en la superficie del material base produce distintas heterogeneidades en la superficie de la capa de óxido.

La morfología superficial de la capa de alúmina formada en los materiales a 1000°C , en atmósfera del tipo $\text{Ar-4\%H}_2\text{-2\%H}_2\text{O}$, se transforma en estructuras tipo laminas similares a las observadas anteriormente, distribuidas de forma homogénea sobre la superficie del óxido. La mayor diferencia observada entre distintas atmósferas, reside en la forma en que el níquel o cobalto se presenta en la superficie de la capa de óxido, en este caso, en forma metálica formando estructuras globulares, totalmente diferentes a los cristales de óxido observados en la figura 97. La presencia de espinelas de níquel y cromo, este último elemento en mayor proporción, permanecen presentes debido a su mayor estabilidad a alta temperatura. La presencia del níquel formando espinelas de cromo o como

elemento metálico se mantiene en el tiempo. En cambio, en los experimentos realizados en Ar-20%O₂, el óxido de níquel formado inicialmente, parece que se disocia (flechas verdes en figura 97b y 98a) en la capa de alúmina formada en el lote DCB, provocando que este comportamiento sea más irregular en los otros dos lotes. Alrededor de estos óxidos, las fases metaestables se mantienen en mayor cantidad y durante más tiempo que en el resto de la superficie, provocando la formación de nódulos en el lote DCB, mientras que el lote DCA se mantiene una capa de óxido.

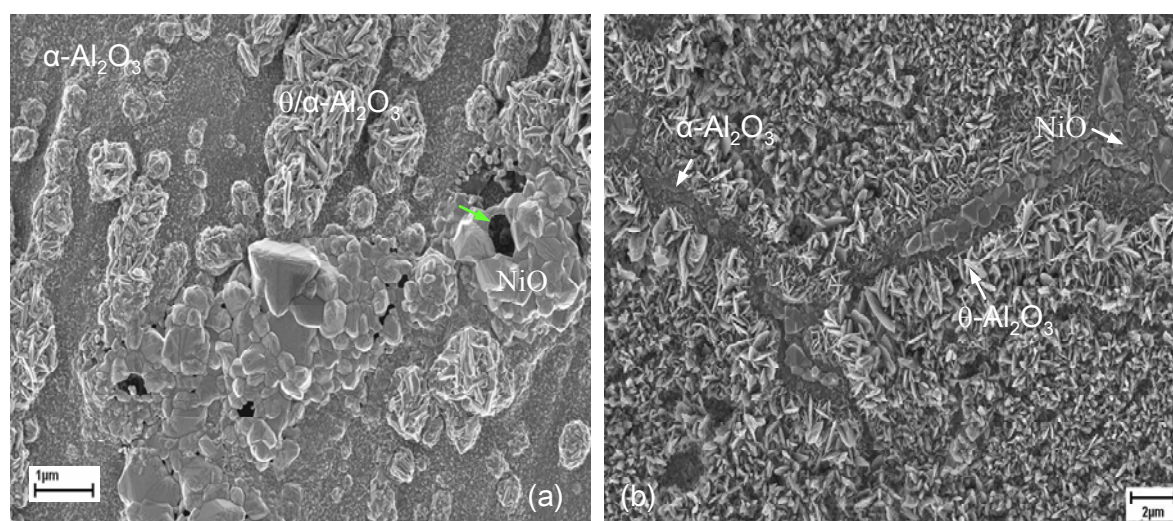


Figura 98. Morfología superficial de la capa de óxido formada tras oxidación isoterma a 1000°C en Ar 20%O₂ durante 45 horas: **(a)** Lote DCB; **(b)** Lote DCA.

El análisis, por medio del análisis RFS, muestra un comportamiento similar que en el anterior rango de temperatura. En el lote DCA, la presencia de la fase θ -Al₂O₃ es mayoritaria al principio del periodo de oxidación (1, 3 y 10 horas), sin observarse la presencia de la fase γ -Al₂O₃ y desvaneciéndose la señal a 45 horas hasta resultar residual a favor de α -Al₂O₃. La transformación de fase en el lote DCB, difiere en el tiempo en el que desaparece la presencia de las líneas R de la fase θ -Al₂O₃, a 10 horas, localizándose tan solo en áreas pequeñas y resultando similar el anterior lote al lote JRZ, donde la presencia de fase metaestable θ -Al₂O₃ no se detectada a 45 horas.

Por medio del estudio del mecanismo de crecimiento de la capa de óxido de los lotes DCA y DCB (oxidación en dos etapas, figuras 99f-g), junto al análisis del perfil de composición en profundidad de los elementos, a 1000°C, se relaciona la dependencia de la composición de la capa de alúmina con la composición del sustrato (figuras 99a-b-c-d-e). Inicialmente, las muestras se oxidaron en $^{16}\text{O}_2$, seguido de una segunda oxidación en gas enriquecido con trazas de $^{18}\text{O}_2$, donde la difusión característica de oxígeno a través de la capa de óxido fue determinada por medio de perfiles de profundidad (SIMS, figuras 99f-g). La homogeneidad de los resultados difiere en función de la zona examinada ya que la heterogeneidad superficial observada en determinados lotes puede comprometer los resultados de los perfiles de concentración, especialmente en el caso del lote JRZ, desestimando en este caso el análisis en dos etapas.

En los resultados expuestos en la figura 99, se detecta un cambio en los procesos de crecimiento de la capa de alúmina, en función del tiempo de oxidación e independiente del tipo de sustrato. Este cambio en el mecanismo de crecimiento se relaciona con el proceso de transformación de la fase observado en la superficie de la capa de alúmina, donde inicialmente predominan estructuras tipo laminar transformándose en granos equiaxiales de fase estable. La formación de estructuras tipo laminar denotan una difusión hacia el exterior de aluminio, y en este caso, también de níquel y cromo. En el lote JRZ (figura 99c) en periodos de oxidación reducidos, se observa un enriquecimiento en la parte externa de la capa exclusiva de alúmina de los elementos mayoritarios en igual proporción (níquel, cromo y cobalto), formando óxidos y espinelas del tipo Cr_2O_3 , $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, y $(\text{Ni}, \text{Co})_2(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$.

En el lote DCB, la composición de la capa de óxido varía, en función del tiempo de oxidación. A cortos periodos de oxidación (figura 99a), la capa exterior de óxido está formada, mayoritariamente, por níquel y, en menor proporción, por cromo y aluminio, provocando que la parte intermedia e interna de la capa de óxido esté formada exclusivamente por alúmina. Sin embargo, en largos periodos de oxidación (figura 99d) la situación se mantiene, resultando el “pico” del cromo situado en la intercara entre la capa externa de níquel y la capa interna de aluminio.

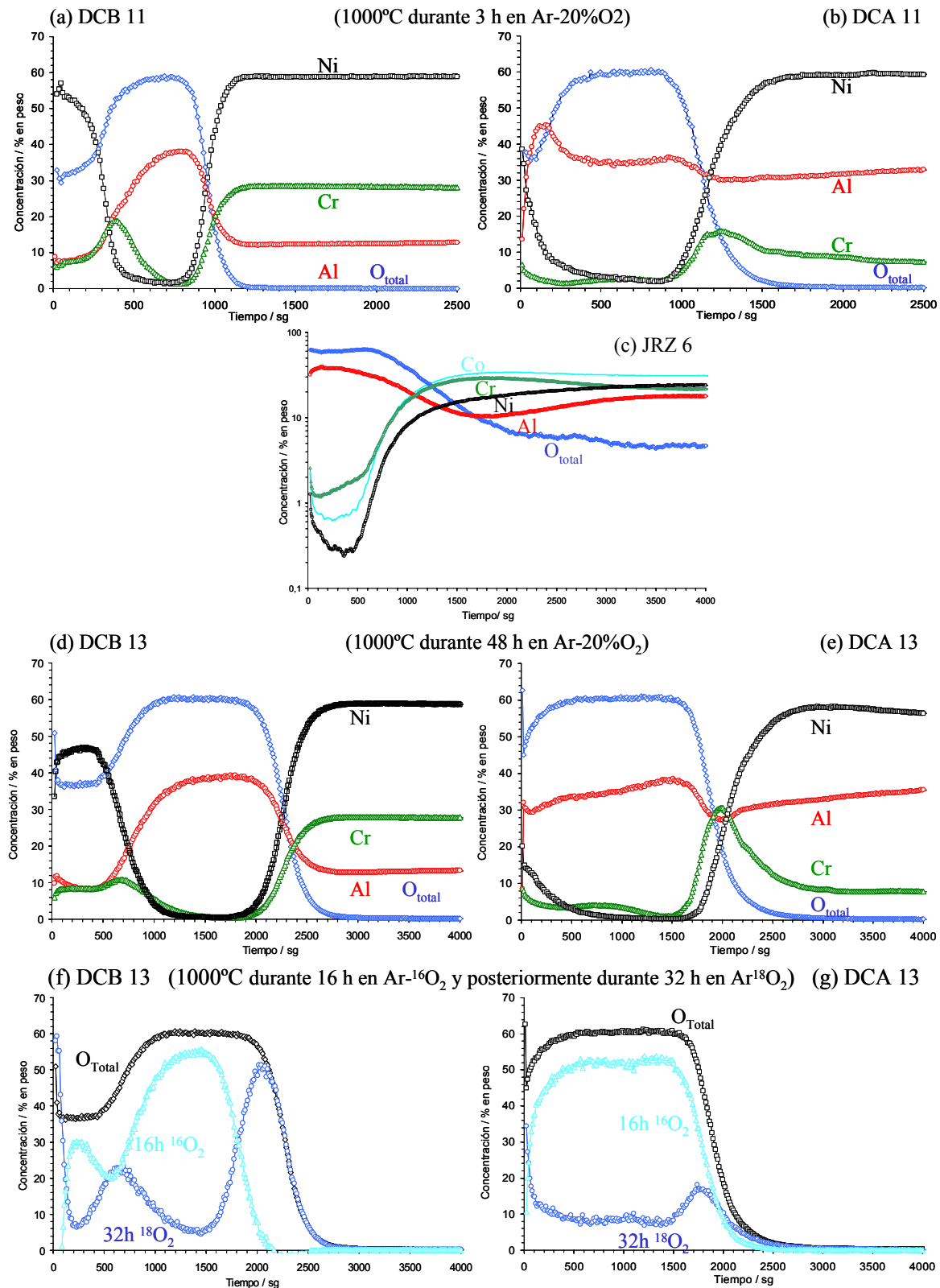


Figura 99. Perfiles de concentración SIMS en profundidad, a temperatura de 1000°C, en función del tiempo de oxidación, en **a-d)** lote DCB, **b-e)** Lote DCA y **c)** JRZ. Los experimentos de oxidación en dos etapas se indican en la figura 99f lote DCB y figura 99g DCA. Aunque en ambos perfiles se observa la formación en el interior del óxido, el lote DCA indica un pico en la intercara exterior

El mecanismo de crecimiento de la capa de óxido se explica por medio de la distribución de isótopos en la figura 99f, donde se observa la difusión de oxígeno hacia el interior y difusión hacia el exterior de cationes metálicos que reaccionan con el oxígeno en la intercara óxido-gas. El cambio de isótopo (a 16 horas) indica la difusión total de oxígeno hacia el interior, donde el máximo situado más cerca de la intercara óxido-metal se corresponde a la reacción con aluminio o a la reacción con elementos presentes en la capa de alúmina. El máximo situado en la intercara óxido-metal se corresponde con la difusión hacia el interior de oxígeno. La indicación superficial de la presencia masiva de fase metaestable en periodos transitorios de oxidación y su transformación incompleta en fase estable a largos periodos de oxidación puede modificar los perfiles obtenidos.

La composición en profundidad y la distribución de isótopos en el lote DCA, difiere sustancialmente con el anterior sustrato. En periodos cortos de oxidación (figura 99b), la composición de la capa externa de óxido indica la formación de una capa de alúmina o espinela tipo Ni-Al, con lo que aparece en la intercara óxido-metal (o prácticamente en el metal) un enriquecimiento de cromo (adicionalmente existe un aumento mínimo de concentración en el medio de la capa de alúmina). El aluminio aparece en alta proporción en toda la capa de óxido aunque presentando dos máximos situados en los dos extremos de la capa de óxido. Con el aumento del tiempo de oxidación la situación se mantiene (figura 99e), aumentando la proporción de aluminio presente en la capa de alúmina respecto a otros elementos, aunque distribuido irregularmente, resaltando en la intercara óxido-metal la presencia masiva de cromo, siendo independiente del tiempo de oxidación.

En la figura 99g, los perfiles de profundidad, en caso de $^{16}\text{O}_2$, indican una relativa homogeneidad en la distribución dentro de la capa de alúmina, en cambio, la distribución de $^{18}\text{O}_2$ indica la difusión de oxígeno hacia el interior, concentrándose en la intercara óxido-metal. El mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina formada en el lote DCA, podría ser una mezcla de difusión hacia el exterior e interior de cationes e iones respectivamente, cuando pasado un corto periodo de tiempo, el mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina está basado en la difusión exclusiva de oxígeno hacia el interior de la capa de alúmina, reaccionando en los límites de grano de la parte externa con cationes metálicos.

Además del análisis del marcaje isotópico, se realizaron imágenes de la microestructura de la capa de alúmina en sección transversal, por medio de la técnica TEM y EDX de los lotes DCA (figura 101) y DCB (figura 100) a 1000°C y 48 horas de duración. Los resultados indican una marcada diferencia en la estructura de los granos de la capa de óxido, entre ambos lotes y la aparición de espinelas tipo Y-Al, en largos periodos de oxidación en el lote DCA.

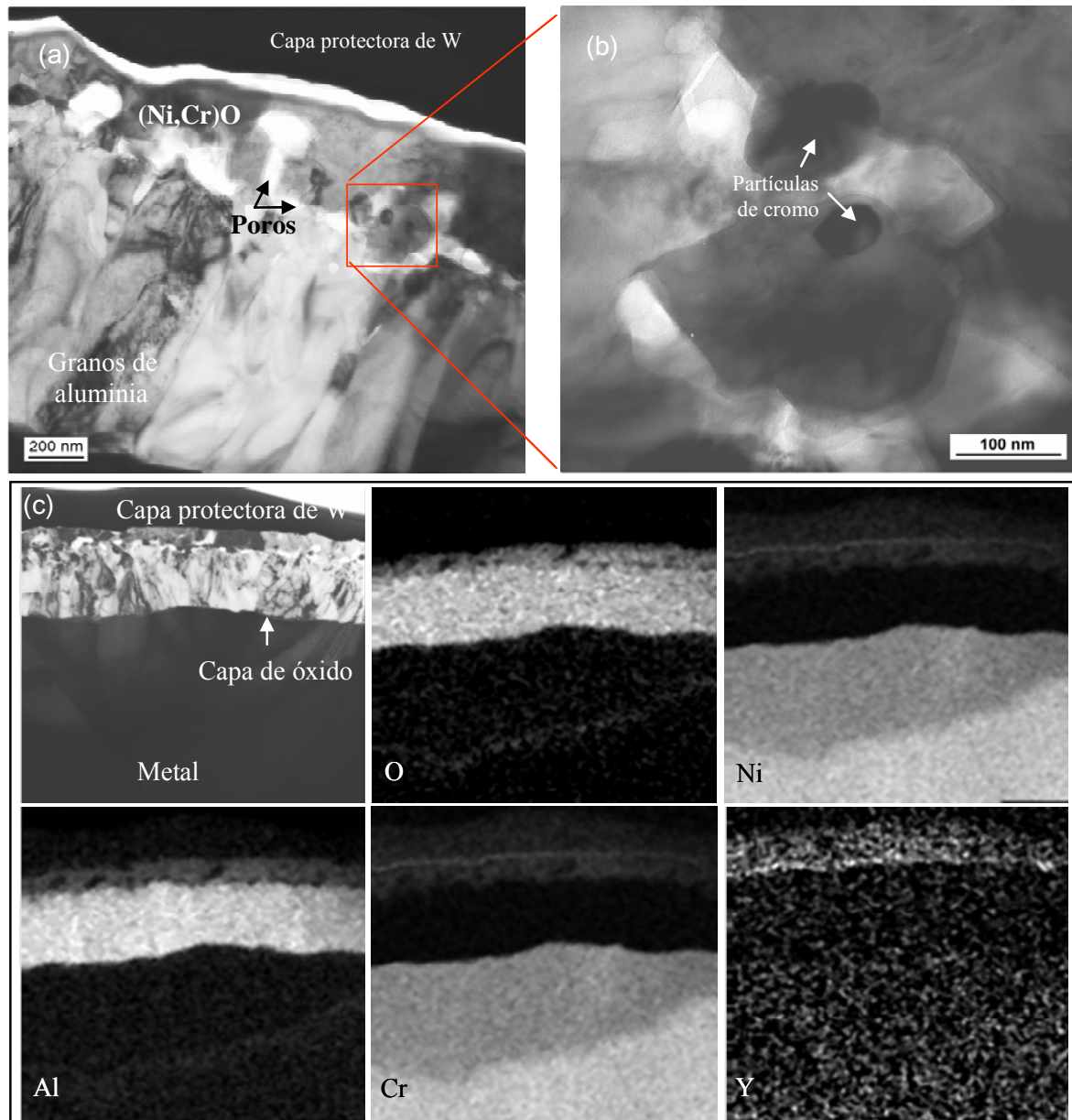


Figura 100. La sección transversal del lote DCB se muestra por medio de imágenes TEM y análisis EDX (mapas de distribución) observando las dos intercaras formadas por granos columnares y la intercara exterior de granos equiaxiales de níquel-cromo, poros y particulares globulares de cromo.

En la figura 100, la imagen en sección del espécimen DCB muestra una capa formada por granos internos columnares formados exclusivamente por aluminio, mientras la capa externa se forma con granos equiaxiales globulares enriquecidos con aluminio, níquel, cromo, e itrio, presentes en baja cantidad.

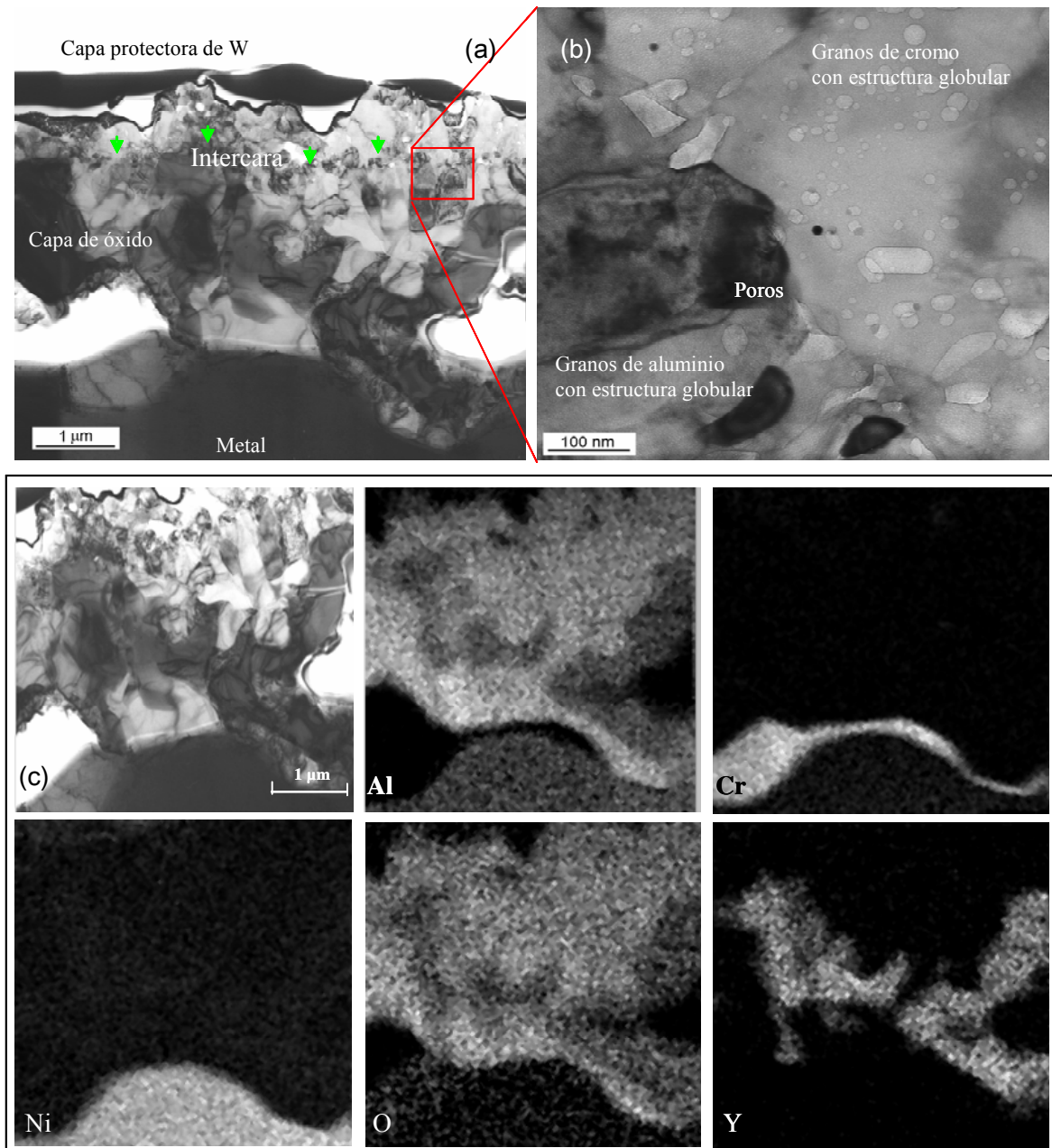


Figura 101. Muestra de la sección transversal del lote DCA por medio de imágenes TEM y análisis EDX (mapas de distribución) señalando las dos intercara formadas por granos columnares y la intercara exterior de granos equiaxiales y masiva presencia de granos Y-Al.

La intercara entre las diferentes estructuras granulares está bien definida ya que se concentran pequeñas inclusiones de partículas enriquecidas en cromo, agujeros y poros, seguramente formados por los diferentes mecanismos de transporte observados en este lote (figura 97c). El espesor total de la capa de alúmina es de alrededor de 4 μm , está formada principalmente por la estructura columnar con un espesor de 3 μm y la parte externa con alta proporción de níquel y cromo (Ver mapas de distribución).

En el caso del lote DCA (figura 101), las dos intercara expuestas en el lote anterior se repiten, aunque la formación y distribución es mucho más caótica que en lotes anteriores, siendo la separación entre intercara más dispersa, pudiendo influir la gran cantidad de granos de óxido de Y-Al encontrados en la capa de alúmina. Estos granos se distribuyen en toda la capa de alúmina, justo encima de la capa formada por cromo situada en la intercara óxido-metal (a cortos tiempos de oxidación se han encontrado estructuras columnares perfectas sin presencia de ítrio).

6.3.3 ANÁLISIS A TEMPERATURA DE 1100°C

El análisis de la morfología superficial de la capa de óxido a 1100°C, durante 45 horas, en los tres lotes examinados, se puede ver en la figura 102, en la que se presenta una capa de alúmina formada exclusivamente por granos de fase estable. Se aprecia, en la ausencia de estructuras tipo laminas en los lotes DCA y JRZ (hasta tres horas de oxidación) el cambio de morfología superficial respecto a menores tiempos de oxidación, donde es visible la presencia de fase metaestable theta y el lote DCB de morfología equiaxial de granos de fase estable alfa. La morfología superficial es heterogénea e irregular en el lote DCA, desarrollándose de la misma forma que en anteriores rangos de temperatura, una estructura tipo “panal de abeja”, debido a un mecanismo de crecimiento compuesto de difusión interna y externa de aniones y cationes en la capa de alúmina.

En la figura 102a, se observa un vacío en la capa de alúmina donde inicialmente se intuye la presencia de grandes cristales de óxido de

níquel, detectando, por medio de EDX, una notable presencia de espinelas tipo níquel-cromo.

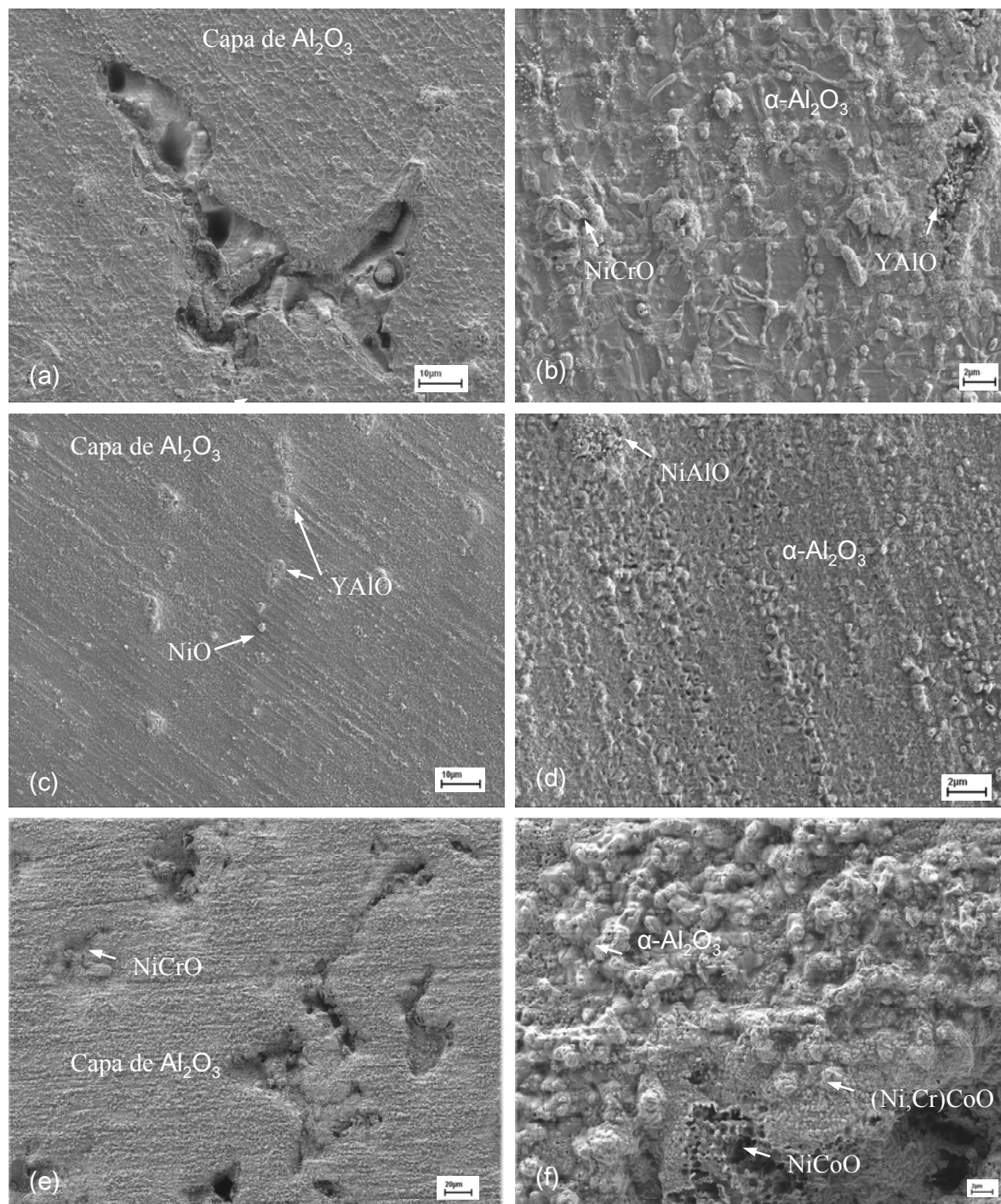


Figura 102. Morfología superficial de la capa de óxido formada tras la oxidación isoterma a 1100°C en Ar-20%O₂: **(a-b)** Lote DCA; **(c-d)** Lote DCB; **(e-f)** Lote JRZ.

Estas zonas muestran diferente tamaño y forma de grano debido al retraso del crecimiento del óxido en las zonas límite de grano (con alto contenido en níquel) crecimiento respecto al normal del óxido en el grano y la presencia de mezclas de níquel, cromo e ítrio en nódulos o morfologías semiesféricas (102b). La morfología superficial expuesta en el lote DCB, aunque es irregular, denota un mecanismo de crecimiento por medio de difusión de oxígeno hacia el interior produciendo granos equiaxiales de alúmina alfa.

Se observa una nucleación, siguiendo la línea del proceso de desbaste anterior a la oxidación (figura 102c), con una marcada presencia de níquel junto a una distribución sobre toda la superficie de nódulos compuestos, básicamente, de níquel e ítrio. Más homogénea se aprecia la superficie de la capa de alúmina formada en el lote JRZ, aunque las cavidades presentes desarrolladas en el proceso de deposición indican una alta presencia de estructuras de tipo *"panal de abeja"* formadas por mezcla de óxidos de tipo níquel, cromo (en mayor proporción) y cobalto, dando como resultado que el diferente tamaño de grano y morfología en estas zonas está en función de la proporción de los elementos mayoritarios del sustrato.

6.4. ANÁLISIS DE LAS TENSIONES RESIDUALES

El análisis de las tensiones residuales en la capa de alúmina formada sobre los materiales tipo NiCrAlY ha sido analizado en el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1100°C en Ar-H₂(4%)-H₂O (2%), Ar-20%O₂ y aire (figura 103). La composición de la capa de alúmina, como hemos visto en la morfología superficial, está formada por una gran cantidad de elementos distintos en forma de óxidos (Ni₂Al₂O₄, Cr₂O₃, CoO, NiO, y YAG) o en forma elemental (níquel y cobalto), además de la presencia de gran cantidad de fase metaestable de alúmina (θ -Al₂O₃), en función de la temperatura y del tiempo de oxidación.

La complejidad de la capa de óxido formada sobre la superficie del sustrato impide obtener valores teóricos para el cálculo de los coeficientes de expansión térmica (el módulo de Young se ve afectado por la difusión de elementos distintos al aluminio), así como explicaría los altos valores de las tensiones residuales experimentales al comprimirse la estructura de la capa de

alúmina por la inclusión de tales óxidos o por la disolución de estos elementos en la red, distorsionando la estructura octaédrica de iones oxígeno.

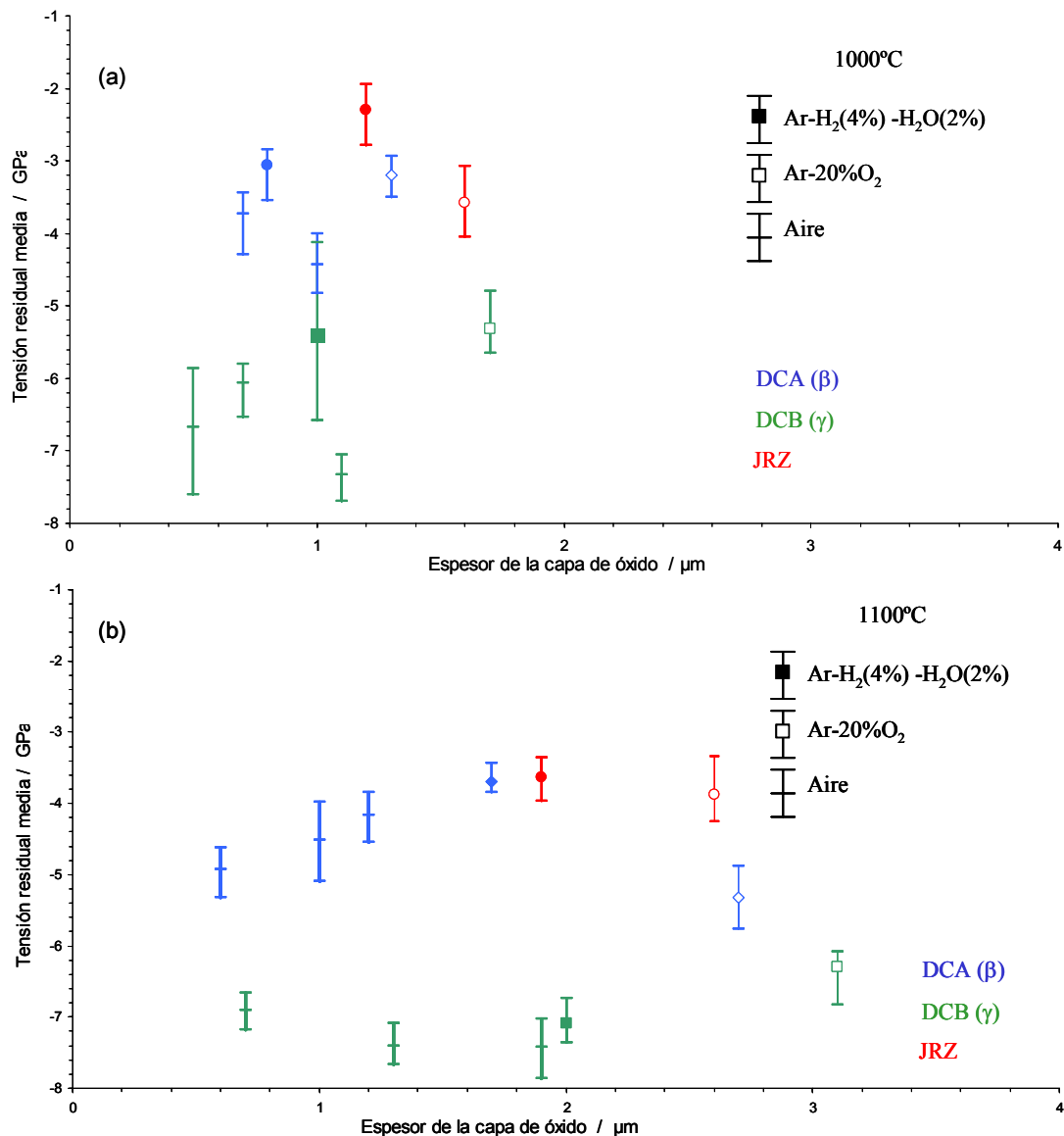


Figura 103. Medidas experimentales y calculadas de la tensión residual media en la capa de alúmina formada sobre los lotes JRZ, DCA, y DCB entre 1000°-1100°C. Los rangos de velocidad de enfriamiento varía entre 10° C/min (Ar-H₂(4%)-H₂O(2%) y Ar-20%O₂) y 600°C/min (aire).

El lote DCB es uno de los más afectados, al detectarse una presencia masiva de níquel formando la capa de óxido, aunque en los demás lotes se observa la presencia en la intercara óxido-metal de óxidos tipo YAlO y Cr₂O₃ que provocan la nucleación y el crecimiento de grietas a través de la capa de alúmina. La tendencia en los máximos valores de tensiones residuales medios indican una

tendencia similar en ambas temperaturas analizadas. El lote DCB muestra siempre los máximos valores, alrededor de -6,5 GPa, mientras que los valores de los demás lotes se sitúan con un máximo en -4 GPa, elevándose en un orden de magnitud al incrementarse la temperatura y, finalmente, los valores experimentales a menor temperatura no muestran una tendencia definida debido a la presencia masiva de fase metaestable, mientras que los valores obtenidos a mayor temperatura, 1100°C, muestran una mayor tendencia y definida según el lote.

A 1100°C, el lote DCB, incrementa el valor de la tensión residual hasta un valor máximo de -6 GPa, mientras que el lote DCA indica una marcada disminución en el tiempo de los valores hasta un mínimo de -4 GPa, obteniendo, a 45 horas, una diferencia de un -1 GPa entre los lotes DCB y DCA, y alrededor de -1,5 GPa con el lote JRZ. Esta diferencia en el comportamiento de ambos lotes debería estar conectada con el mecanismo de crecimiento de la capa de óxido. Los valores de tensión residual en Ar-H₂(4%)-H₂O (2%) contrastan en el lote DCA, a 1100°C, difiriendo en -2 GPa mientras que en el resto de lotes se sitúa como máximo en -1GPa.

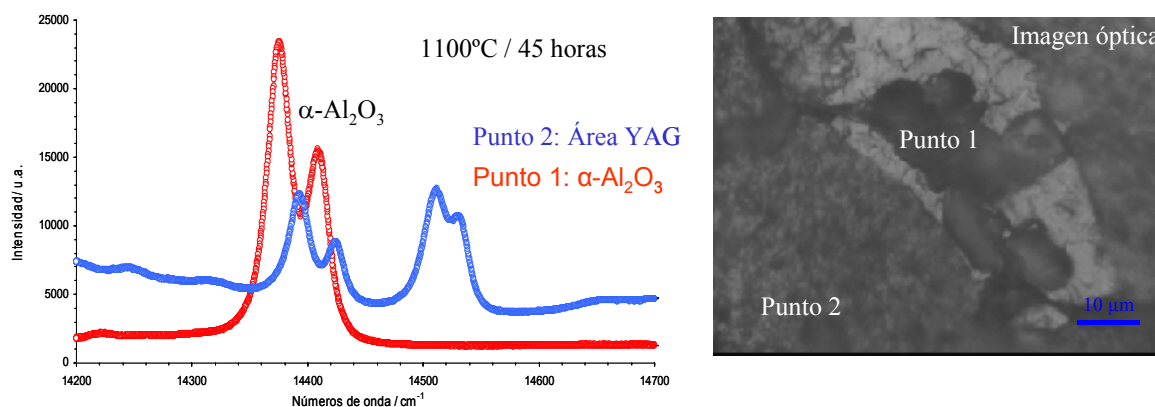


Figura 104. Imagen óptica captura de la superficie de la capa de alúmina formada en el lote DCA a 1100°C durante 45 horas, mostrando la identificación de óxidos tipo YAG. La inclusión de óxidos voluminosos modifican el valor de la tensión residual media en la capa de alúmina, indicado entre los dos espectros por el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia.

La heterogeneidad en la composición y morfología de la capa de alúmina provoca la dispersión de los datos mostrados en la figura 104, llegando a

obtenerse diferencias reproducibles de -2GPa en el valor de tensión residual medio. El efecto de la presencia de óxidos diferentes a la alúmina en las medidas de tensiones residuales se realizó seleccionando las áreas más representativas de la superficie, como el área 2 de la figura 104 y evitando en lo posible las áreas señaladas como 1 en la misma figura.

La presencia notable de YAG sobre la superficie del óxido resulta tan masiva que es imposible evitar la medida de tensiones residuales en capas de alúmina alrededor de inclusiones de óxidos que comprimen localmente la misma. En la figura 105, se muestra un área donde se realizó el análisis del estado de tensión de la capa de alúmina computerizado en la figura 105 y donde, posteriormente, se analizó exclusivamente la presencia de óxido YAG en alta resolución. El análisis revela que en toda la superficie de la capa de óxido existe una presencia local de óxido tipo YAG (en el gráfico valores superiores a 2000 u.a.), obteniendo el alcance de estos óxidos, ya no sólo en la intercara óxido-metal, sino dispersos sobre toda la superficie.

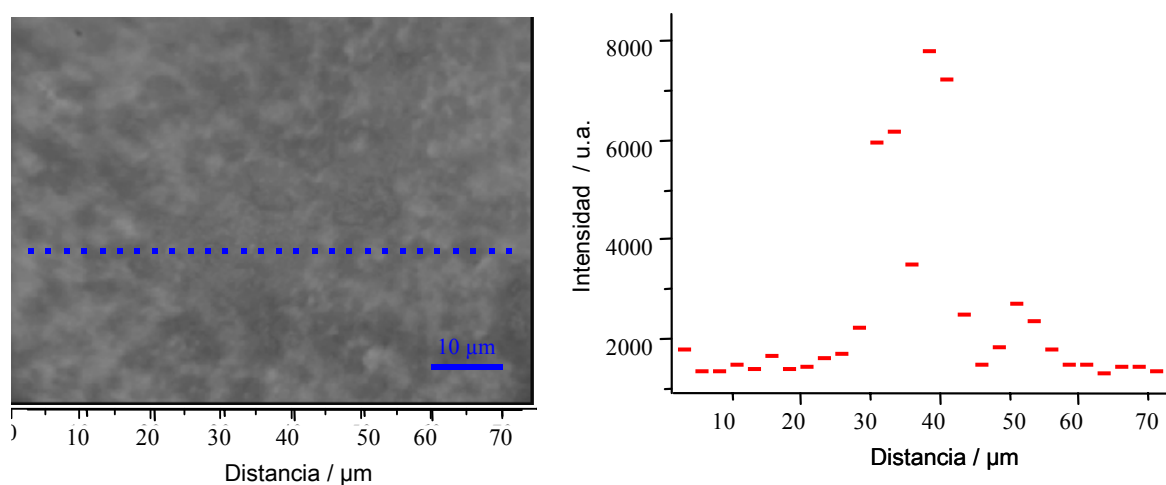


Figura 105. Imagen óptica de la superficie de la capa de alúmina formada en el lote DCA a 1100°C durante 45 horas, junto a la intensidad emitida por las líneas de fluorescencia R de YAG (cada punto azul de la imagen óptica representa el punto de intensidad rojo del gráfico).

7. BARRERAS TÉRMICAS TBC

Se seleccionaron y analizaron dos tipos diferentes de material de partida, barras modelo de barreras térmicas TBC (*“thermal barrier coating”*), figura 27a y álabes de turbina de distintas características, figuras 27b-c. La distinta naturaleza de las muestras limitó la temperatura y el número de experimentos de oxidación, además, también influyó la distinta curvatura de las probetas obtenidas (entre caras cóncavas y convexas) y la preparación superficial de la capa de unión (BC). El estudio y el análisis por medio de Espectroscopía de Fluorescencia del Rubí (RFS) de la capa TGO (*“thermal growth oxide”*), junto al análisis SEM-EDX, fueron las líneas principales de investigación.

El estudio se complementará, fundamentalmente, con la composición y la morfología de la capa TGO, la microestructura desarrollada por la capa de unión BC y la estructura de la barrera térmica YSZ ($\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$), en las condiciones de partida y bajo condiciones de elevada temperatura. Las condiciones de oxidación cíclica dependen de la temperatura, a 1000°C se seleccionaron ciclos de 120/15 min. A temperaturas de 1100°-1200°C y en función del material y de la disponibilidad de probetas (sección 3.1), los ciclos empleados varían de 8 a 40 horas a temperatura de oxidación y a temperatura ambiente no permanece más de 24 horas (oxidación intermitente). Las muestras oxidadas y una vez enfriadas en aire, se inspeccionan visualmente para comprobar cualquier tipo de fallo y seguidamente se analizan por medio de la técnica RFS (figura 36). A continuación, se vuelven a oxidar durante otro periodo de tiempo, repitiendo el mismo procedimiento (oxidación intermitente). En el momento en que se observa indicaciones de algún tipo de fallo, o si el análisis RFS es indicativo de ello, la muestra se prepara para el estudio de la sección transversal.

La composición del sistema (principalmente del BC y del sustrato), la producción (barras modelo y componente de turbina) y el tratamiento superficial del BC antes de la aplicación del recubrimiento YSZ, son tomados como parámetros referentes para la investigación del comportamiento frente a la exposición a elevada temperatura y en el modo de fallo del sistema.

7.1 COMPOSICIÓN Y MÉTODO DE ANÁLISIS DE MUESTRAS TBC

Las muestras TBC de partida consisten en una barrera térmica ZrO_2 -7% Y_2O_3 depositada sobre una capa de unión BC ((Ni,Co)CrAlY) donde el proceso de oxidación provocará la formación de la capa de alúmina deseable (capa TGO), formada durante la deposición del BC sobre un sustrato formado por una superaleación.

En la tabla 12, se muestra la composición química del sustrato y BC de los cinco diferentes materiales tipo TBC estudiados. La influencia del sustrato en la composición de la intercara BC-TGO es notable en determinados sistemas, aunque el análisis se ha centrado en las intercara BC-TGO y sustrato-BC. El sustrato es un monocristal base níquel (PWA 1483) en los lotes JUW, HLW y KGS, y IN 738 en los lotes KHZ y JPT, difiriendo ambos sustratos, principalmente, en la composición de cromo y tántalo. Los tipos de BC utilizados difirieron entre ellos ampliamente, y se caracterizan por el alto contenido de renio (1,5-3 % en peso) en los lotes JPT, KGS y KHZ y la presencia de cobalto en el lote JUW. La composición de los lotes HLW y JPT es desconocida, aunque son recubrimientos comerciales, en el lote HLW se ha aplicado un recubrimiento de platino. Los valores aproximados de la composición del BC se realizó por medio del análisis EDX en la muestra inicial.

Tabla 12. Composición química elemental (% en peso) del sustrato y BC de los materiales investigados.

Suministrador Lote	Sustrato / BC	Composición (% en peso)												
		Ni	Co	Cr	Al	W	Mo	C	Ti	Ta	Re	Y	Zr	Otros
SIEMENS JUW	PWA 1483	60,2	9	12,2	3,6	3,8	1,9	0,07	4,2	5			0,03	
	Sicoat 2232	29,4	38	20	12,5									
SIEMENS HLW	PWA 1483	60,2	9	12,2	3,6	3,8	1,9	0,07	4,2	5			0,03	
	NiCoCrAlY+Pt	---	---	---	---							---		
Cromally N.Y. KGS	PWA 1483	60,2	9	12,2	3,6	3,8	1,9	0,07	4,2	5			0,03	
	SC 2453	51,8	10	23	12						3	0,2		
SIEMENS KHZ	IN 738	61,7	8,5	16	3,4	2,5	1,7	0,17	3,5	1,7			0,04	0,1Nb
	VPS 2464	45,9	25	17	10						1,5	0,6		
SIEMENS JPT	IN 738	61,7	8,5	16	3,4	2,5	1,7	0,17	3,5	1,7			0,04	0,1Nb
	NiCoCrAl(Re)	---	---	---	---						---	---		

En cada sistema y lote analizado, se analizarán los parámetros de fallo críticos por medio de RFS respecto al estado de las intercaras BC-TGO y YSZ, como se indica en la tabla 13. A modo de explicación, en la figura 106 se representa los diferentes tipos de fallos encontrados en el lote KHZ, durante la oxidación intermitente a 1100°C en aire (enfriamiento en aire). La imagen representativa de los lotes KHZ 2, KHZ 3 y KHZ 5 denota que el recubrimiento de YSZ se ha desprendido debido a “efecto anillo”, es decir, los óxidos formados en los bordes sin recubrir de esta zona producen el desprendimiento de la capa de YSZ, provocando que la capa se eleve por los extremos hasta que se desprende la capa del sustrato.

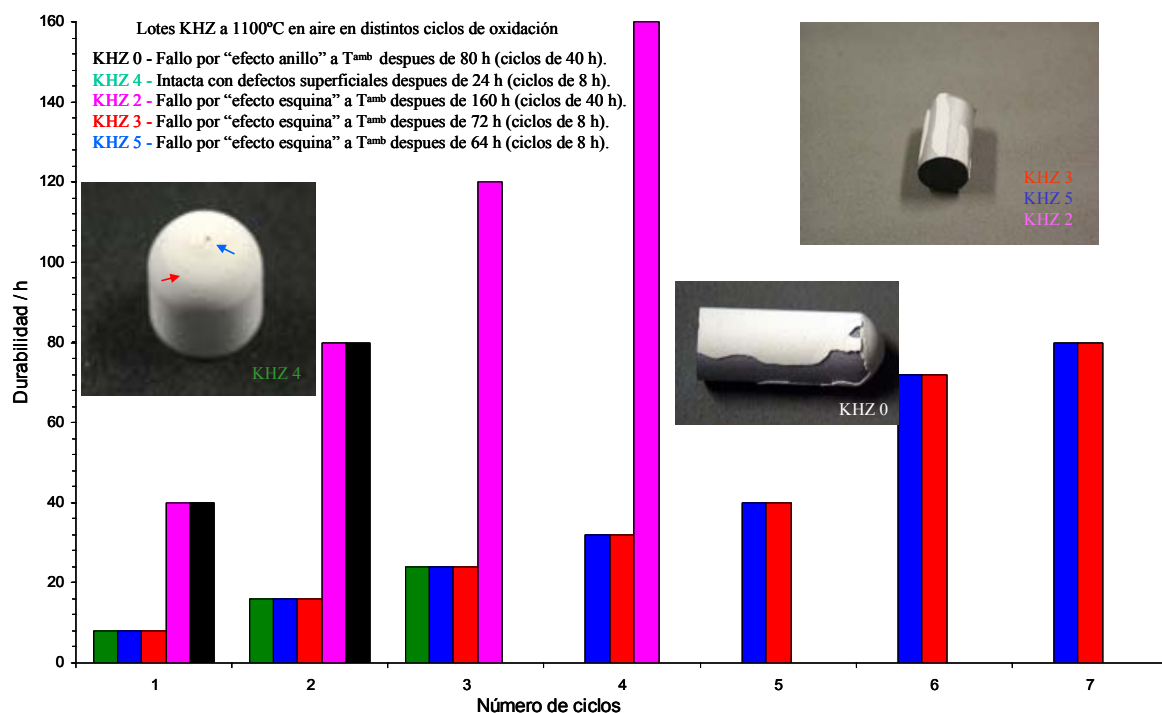


Figura 106. Tipos de fallos observados en el lote KHZ durante oxidación cíclica a 1100°C junto a la representación de la durabilidad del material durante un proceso de oxidación intermitente.

Las muestras KHZ 0 y KHZ 4 indican un tipo de fallo conectado con la porosidad de la capa de YSZ, ya que la zona donde comienza la curvatura de la muestra (zona señalada por una flecha roja en la figura 106, lote KHZ 4) exhibe una mayor propensión al agrietamiento. La muestra fallará desde el extremo sin recubrimiento (zona de corte) propagándose hacia la zona curvada de la muestra, durante el periodo de enfriamiento. Igualmente, la presencia de porosidad

superficial o imperfecciones de la capa YSZ (flecha azul, lote KHZ 4), producirá la nucleación y propagación de grietas, mostrado en detalle en la figura 117. Las estructuras variadas de los granos de la capa de YSZ y las imperfecciones producidas durante el proceso de deposición pueden ser perjudiciales para la integridad del sistema (figura 107 y 117).

Las muestras KHZ 2, 3 y 5 fallaron a temperatura ambiente, es decir, una vez que las muestras se encuentran fuera del ambiente oxidante, se produce el levantamiento paulatino de ambos bordes del recubrimiento cerámico y consecuente agrietamiento longitudinal al eje del cilindro (figura 106 lotes KHZ 2, 3 y 5). En el caso de este lote, la formación y desarrollo de grietas alrededor de defectos superficiales, parece ser un parámetro crítico para la integridad del material.

Tabla 13. Resumen de los experimentos de oxidación y los resultados obtenidos de las muestras analizadas en el rango de temperatura investigados. A 1000°C, las muestras se retiraron del horno antes de sufrir algún tipo de daño.

Lote	Tipo y nº de ciclos	Duración / h	Inspección visual
1000°C			
HLW	Ciclos de 120/15 min	9000	Muestra Intacta
JUW		2500	
JPT		700	
1100°C			
HLW	13 ciclos de 40 h	510	“Efecto anillo”
JUW	13 ciclos de 20 h	255	Desarrollo de grietas
KHZ	2 ciclos de 40 h	80	“Efecto anillo”
	5 ciclos de 40 h	200 / 120	Fallo a T ^{amb}
	3 ciclos de 8 h	24	“Efecto anillo”
		72	Fallo en periodo de enfriamiento
		72	Fallo en periodo de enfriamiento
JPT Cara cóncava y convexa	5 ciclos de 40 h	220 / 200	Fallo en periodo de enfriamiento
		300 / 300	Fallo a T ^{amb}
		240 / 160	Fallo en periodo de enfriamiento
		80 / 80	Muestra intacta
	Ciclos de 80 h	80 / 80	Muestra intacta
		240 / 160	Fallo en periodo de enfriamiento
		320 / 160	Fallo en periodo de enfriamiento
		320 / 160	Fallo en periodo de enfriamiento
KGS	40 h	220 / 200	Fallo en periodo de enfriamiento
1200°C			
KGS	1 ciclo de 2h	2	Fallo en periodo de enfriamiento
JPT	5 ciclos de 4 h	16	Fallo en periodo de enfriamiento
	3 ciclos de 4 h	8	Fallo en periodo de enfriamiento

El lote HLW (similar a la imagen del lote KHZ 0 en la figura 106) en el rango de temperaturas entre 1000°-1100°C, mostró el mismo fallo en las zonas anulares de las muestras tipo barra, extendiéndose dramáticamente. El lote JUW a 1100°C mostró una débil unión entre la capa de YSZ y el BC, ya que se desprendió alguna parte de la barrera térmica (situada en la zona donde se cortó la muestra, de unos 2 mm²) por el simple contacto con la plastilina utilizada para inmovilizar la muestra en el microscopio óptico. A raíz de este desprendimiento, la nucleación y propagación de grietas fue continua y exclusiva de esta zona, resultando intacta el resto de la muestra.

Los lotes KGS y JPT mostraron un modo de fallo distinto al producido en las muestras de barras modelo, puesto que en los lotes KGS, la cara cóncava siempre falló después del primer ciclo a elevada temperatura. Sin embargo, en el lote JPT el comportamiento es el contrario, principalmente, la cara convexa muestra un fallo prematuro. En el caso de las caras con mayor duración en ambos lotes, el fallo en el lote JPT se detecta por desprendimiento del recubrimiento YSZ en el medio de la muestra, mientras que en el lote KGS, el fallo ocurre y se propaga desde las esquinas de la muestra.

Una vez que la muestra ha sido inspeccionada visualmente, se analiza por medio de la excitación de la fluorescencia surgida de la capa TGO a través de la capa YSZ (ver la figura 36). La capa TGO se analiza por medio de medidas puntuales, análisis en línea o como mapas de intensidad de fluorescencia de la línea R_2 (mapa inferior) del ión cromo en alúmina, obteniendo la relación de intensidad I_{R1}/I_{R2} . En la figura 107 se muestra las imágenes de la sección transversal y de la superficie del lote JUW, señalando la homogeneidad relativa de los granos de la capa de YSZ (flechas blancas), interrumpida por la acumulación de grandes granos (flechas rosas) y por la formación de canales directos de acceso del oxígeno a la intercara YSZ-TGO (flechas rojas).

En el caso de los canales de acceso directo hacia la intercara YSZ-BC (107b-c), se observa una acumulación de defectos en los granos cercanos a esa intercara (figura 107a), hecho que también se puede relacionar con el proceso de preparación superficial, anterior al proceso de deposición de la barrera térmica. Este tipo de canales se detectan por medio del análisis RFS de la capa TGO

(figura 107e-f), donde sobre la superficie homogénea (intensidad constante indicada en color azul en el mapa superior y color verde en el inferior) se puede observar la acumulación de áreas de alta intensidad de emisión. Estos canales de alta transmisión de fluorescencia emiten parejas dobles de líneas R de fluorescencia (espectros bimodales) de alta emisión y salto de frecuencia reducido, efecto contrario al observado en el área de emisión de fluorescencia homogénea, de baja emisión y que exhibe un salto de frecuencia mayor que en las áreas de alta emisión.

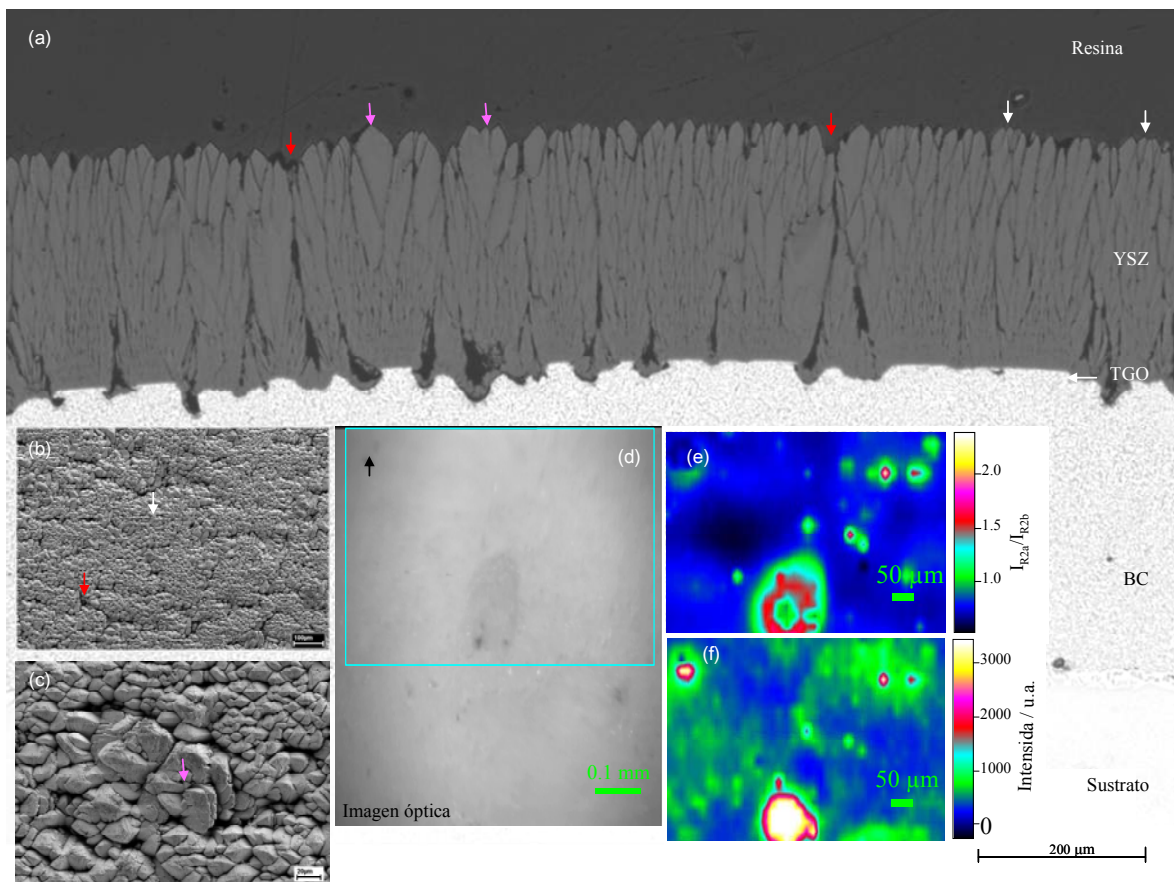


Figura 107. Imágenes SEM de la sección transversal (**107a**) y de la superficie (**107b-c**), junto al análisis RFS de la capa TGO a través de la capa YSZ (**107e-f** en superficie) en el lote JUW a 1100°C durante 140 h. La figura 107d es la imagen óptica capturada de la zona de análisis RFS. Las distintas flechas introducidas en la imagen de la sección transversal se relacionan con las imágenes superficiales, la emisión de fluorescencia y el salto de frecuencia de las líneas R de Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El efecto descrito anteriormente se muestra en la figura 107e (mapa I_{R1}/I_{R2}) donde la intensidad de picos a alta frecuencia, I_{R1} , se relacionan con la intensidad

de picos de baja frecuencia, I_{R2} . La porosidad, los defectos de la intercara YSZ-TGO e incluso con la formación de una zona mixta formada por YSZ- Al_2O_3 sugieren una relación estrecha con los mapas de intensidad de emisión de fluorescencia. Las zonas de alta emisión de fluorescencia provienen de canales directos hacia la capa TGO, alrededor de la cual existen defectos que, de alguna forma, provocan la emisión de líneas R de baja frecuencia (menor tensión residual media), frente a la señal homogénea de las líneas R de mayor salto de frecuencia (mayor tensión residual).

Los mapas de intensidad descritos en la figura 107e-f, se obtienen empleando un resolución óptica elevada, lo que provoca una mayor resolución espectral en áreas localizadas, aunque la transmisión de luz de los granos YSZ afectan al volumen analizado. En la figura 108 se muestra el análisis en modo mapping y análisis espectral del lote JUW a 1100°C durante 20 h. En la figura 108a se muestra la distribución de intensidades de la línea R_1 y en la figura 108b la distribución de tensiones obtenidas del salto de frecuencia de las líneas R.

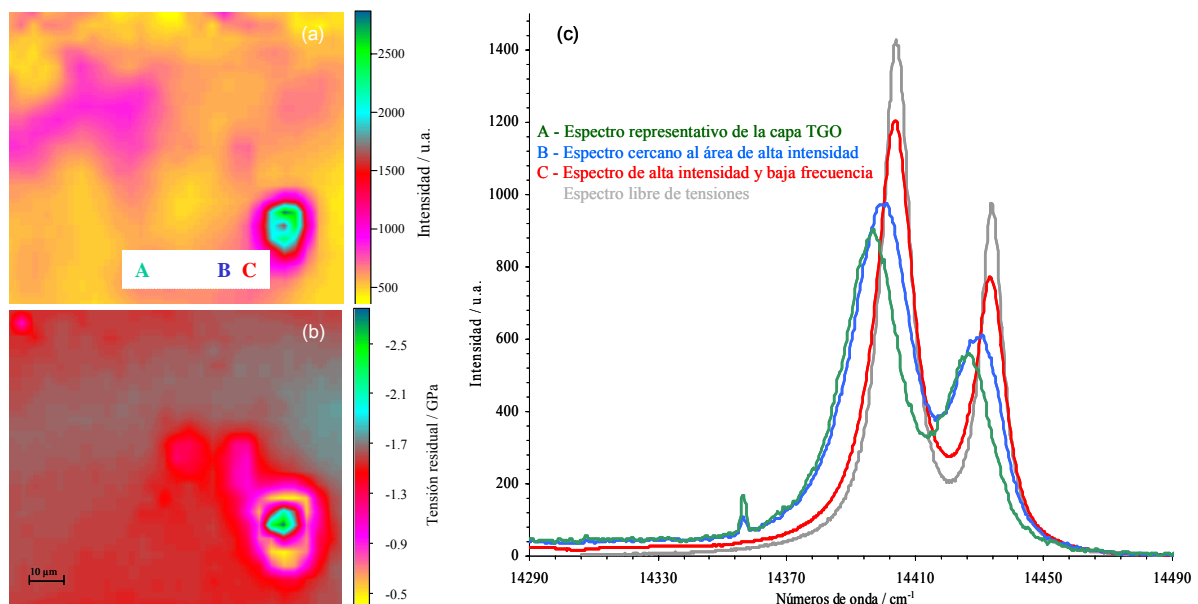


Figura 108. Análisis de la intensidad de las líneas R de la capa TGO por medio de RFS en el lote JUW oxidado a 1100°C durante 20 h (1 ciclo). **a)** Mapa de intensidades de la línea R_1 de Cr^{3+} en alúmina alfa. **b)** Tensión residual media obtenida del calculo del salto de frecuencia de la línea R según la ecuación 41. **c)** Relación entre los espectros obtenidos de las zonas de alta emisión de intensidad, representativos del estado de la capa TGO y el espectro de referencia.

En la figura 108c se muestra el análisis de los espectros obtenidos en tres puntos cercanos a la zona de alta emisión de intensidad de la muestra TBC (figura 108a), junto al espectro de referencia del estado libre de tensiones. En la figura 108a, el punto “A” representa una posición de la superficie “representativa”, del estado de tensión e intensidad homogénea (espectro A figura 108c); el punto “B” representa la zona más cercana al punto de alta emisión espectral y el punto “C” se sitúa en el centro de alta emisión. Según se observa en los espectros de la figura 108c, el punto “A” muestra el valor mayor de la tensión residual media y un valor al límite de los parámetros de ajuste de picos (tabla 8). En los espectros “B” y “C” prácticamente libre de tensiones residuales, se localizan en un área cercana o en el propio canal de alta transmisión espectroscópica de la capa TGO. La relación observada entre la alta emisión espectroscópica y el discreto salto de frecuencia de las líneas R del mismo espectro será investigado en cada lote.

7.2 ANÁLISIS DE MUESTRAS MODELO TBC

7.2.1 LOTE JUW

El lote JUW está formado por un monocristal con base de níquel en forma de barras cilíndricas modelo estándar (40x10 mm) con final redondeado (figura 27), sobre el que se ha aplicado, por medio del proceso “*plasma spray*”, una capa de unión del tipo NiCrCoAlY y, finalmente, se ha recubierto, por medio del proceso EB-PVD, con una capa de $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ de unos 200 μm de espesor. Los experimentos de oxidación cíclica se realizaron con un rango de temperaturas comprendido entre 1000°C (ciclos de 120/15 min) y 1100°C (ciclos de 20 horas), en corriente de aire. A 1000°C se llevó a cabo experimentos de oxidación intermitente, después de los cuales se comprueba visualmente la integridad de la muestra y se realizan medidas de espectroscopía de fluorescencia. Tanto el material de partida como las muestras oxidadas se caracterizaron por metalografía, SEM-EDX y RFS. En la tabla 14 se resume el análisis EDX de las muestras en sección transversal y en función del experimento de oxidación.

Tabla 14. Análisis EDX de la composición (% en peso) del BC en el lote JUW en el material inicial, tras oxidación cíclica (120/15 min) a 1000°C durante 2334 h en aire y después de oxidación cíclica, a 1100°C durante 255 h en aire.

Zona Analizada	Composición								
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ti	W	Ta	Mo
Inicial									
B.C.	29,4	38	20	12,5					
γ -Ni	19,5	46,9	29,6	3,9					
β -NiAl	39,6	29,5	9,4	21,5					
Oxidación Cíclica (120/min) a 1000°C durante 2334 h									
B.C.	38,5	31	18,8	10,9	-	0,9	-		
Zona reducida	31,1	37	26,2	4,8	-	0,7	0,4	1	0,9
γ -Ni	31,6	37	25,4	3,4		0,4	0,80	0,5	0,8
β -Ni,Al	51,5	21,8	8	15,9	1	1,6			0,25
Oxidación Cíclica (20 h) a 1100°C durante 255 h									
B.C.	38	33	19,7	7,4		0,9		0,3	0,5
Zona reducida	31,6	37,7	25,4	3,6		0,6		0,5	0,6
γ -Ni	32,8	33,5	26,2	4,6		0,6		1,3	0,8
β -Ni,Al	47,6	25,3	10	15,6		1,5	0,9	1	0,8

En la figura 109, se muestra el análisis por medio de SEM-EDX del material de partida, donde se puede observar la presencia de una fina capa TGO de unos 0,6 μm , situada en la intercara de carácter ondulado YSZ-BC. La intercara muestra una ondulación de forma irregular cada 20-50 μm , de amplitud entre 10-20 μm no sinusoidal, sino en determinados casos de curvatura acentuada. Esta ondulación está provocada por el tratamiento de preparación superficial anterior a la deposición de la barrera térmica, donde se localiza la mayor porosidad de los granos de YSZ (flechas rojas), ausente en las zonas planas de longitud 50 μm y con presencia puntual. El espesor de la capa de unión es de unos 250 μm y está formado por varias fases γ -Ni y β -(Ni, Al), denotando la presencia de partículas pequeñas de ítrio y carburos de cromo debajo de la capa TGO, acumulados en la curvatura de la intercara entre capas. También se observa la formación de una zona mixta de Al_2O_3 -YSZ. En la intercara BC-Sustrato, se observa la presencia de porosidad junto a grandes partículas de molibdeno, wolframio y tántalo. La composición de las distintas zonas de la muestra se detalla en la tabla 14.

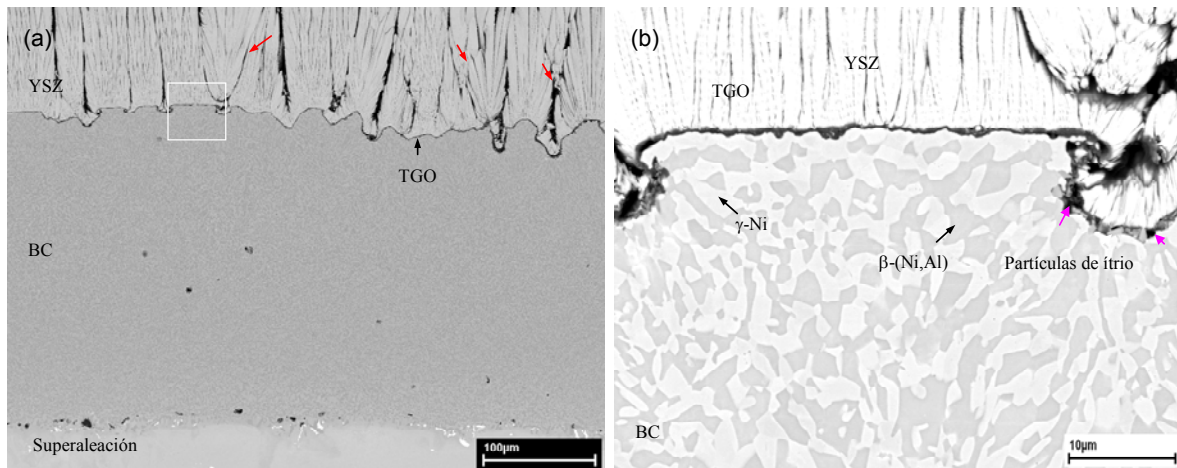


Figura 109. Imágenes SEM y análisis EDX **a)** de la sección transversal inicial mostrando las intercaras del lote JUW, donde las flechas rojas indican heterogeneidades de la capa de YSZ. **b)** análisis de la distribución de fases y de la intercara BC-YSZ en detalle, donde las flechas rosas indican presencia de fase metaestable y/o áreas mixtas de Al_2O_3 -YSZ.

La capa TGO ondulada y fina fue analizada por medio de RFS a través del recubrimiento térmico y en sección transversal, detectando fases metaestables (mostrando líneas de alta resolución) y estables de alúmina (figura 109 flechas rojas), así como la pareja de líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, además de las líneas satélites provenientes de la fase estable. La medida de la tensión residual media en la capa inicial TGO se sitúa a -1,7 GPa, donde los parámetros de ajuste de los picos están en orden con los valores de la tabla 8. Aunque se observa la cantidad de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en alta proporción, la detección por medio de RFS no es homogénea.

En este lote, se llevaron a cabo tres experimentos a 1000°C (120/15 min), finalizando la exposición a alta temperatura transcurrido un tiempo de oxidación fijado, para poder obtener una muestra intacta. De esta forma, aseguramos la integridad de la muestra para su análisis, dando lugar a que la mayor duración sea de 2500 horas, pudiendo analizar el estado y microestructura de la muestra. En la figura 110, se observa la presencia de morfología similar de las intercaras BC-YSZ, con una zona reducida del BC de unos $20\text{ }\mu\text{m}$ en la intercara TGO-YSZ, el crecimiento de la capa TGO hasta un máximo de $10\text{ }\mu\text{m}$ y, la acumulación de porosidad y partículas de tántalo, volframio e itrio en la parte interna BC-sustrato.

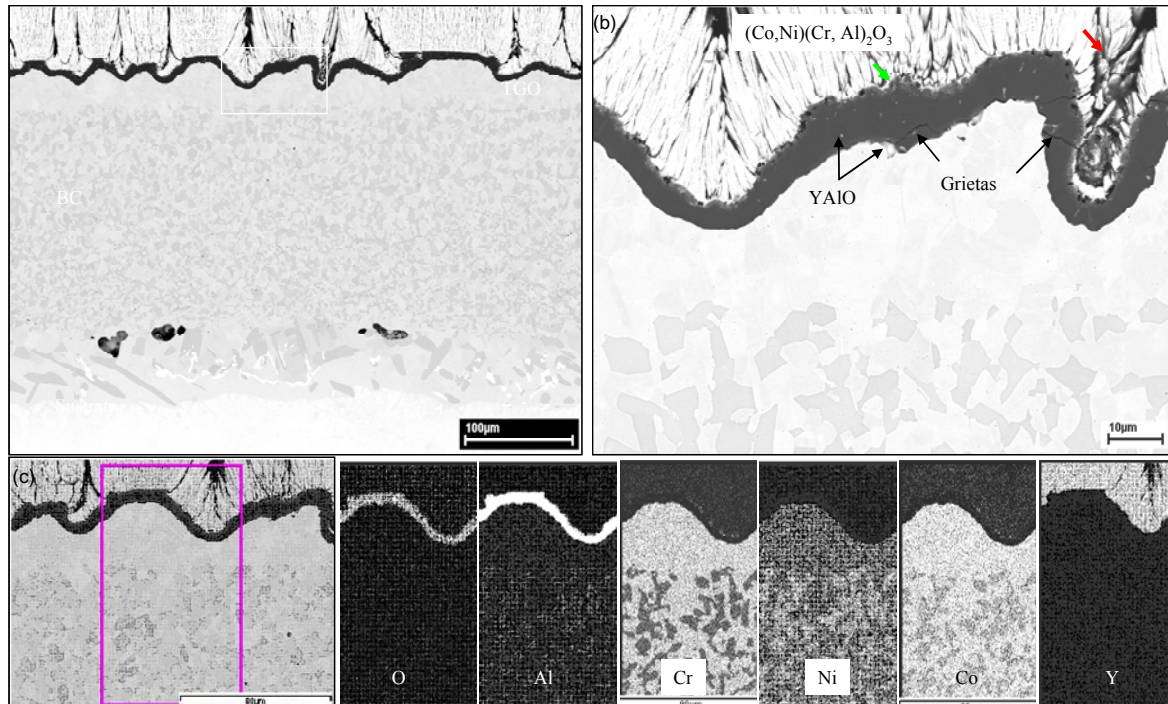


Figura 110. a) Imágenes SEM de la sección transversal del lote JUW oxidado cíclicamente (120/15 min) a 1000°C durante 2334 h en aire. **b)** En detalle intercara BC-TGO-YSZ Y análisis EDX en mapa de distribución de la composición de las fases del BC y capa TGO

En la capa TGO se observa la presencia de grietas no mayores de 1 μm , nucleadas alrededor de inclusiones pequeñas tipo YAlO, situadas debajo o en la capa TGO, propagándose a través de la capa y prosiguiendo en los granos de YSZ (flecha roja, figura 110b), intuyendo un bloqueo de la propagación de la grieta por la ondulación de la capa TGO. Durante la inspección de los experimentos a tiempos de oxidación inferiores no se detectaron este tipo de grietas. Se observa, también, la presencia puntual en la parte externa de la intercara TGO-YSZ de espinelas tipo $(\text{Co}, \text{Ni})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$, y aunque la composición de la capa TGO es exclusiva de la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa la formación de una capa mixta de Al_2O_3 -YSZ (ver zona circundante a la flecha verde).

La reducción del contenido en aluminio (este lote es el de mayor contenido de todos los analizados) en la capa de unión se sitúa alrededor de 30 μm , dando lugar a la aparición de nuevas fases del tipo γ' -Ni y β' -(Ni,Al), en las que se observa la presencia de titanio, molibdeno, etc., difundidos del sustrato (tabla 14). La zona de interdifusión entre la aleación y la capa de unión muestra partículas

irregulares de alto contenido en molibdeno, titanio e ítrio, además de la formación de carburos.

El análisis, por medio de espectroscopía Raman y Fluorescencia, no determinó ningún tipo de óxido distinto a la alúmina cuando el análisis se realizó a través del recubrimiento térmico, sin embargo, si el análisis se realiza en la sección transversal, se detectan espinelas tipo YAP (010) y YAP (110) junto al doblete de líneas R de fluorescencia. En la figura 111, se muestran los óxidos identificados, observando que YAP se identifica por medio de la emisión de sus líneas de fluorescencia, mientras que YAG resulta identificado por medio de sus líneas Raman. El pequeño tamaño de los óxidos y su localización irregular alrededor de la capa TGO, impide que sean identificados a través de la capa de YSZ y en largos periodos de oxidación. La influencia de estas pequeñas inclusiones en la tensión residual medida en la capa TGO se analizará junto a las medidas a temperaturas elevadas (ver figura 113).

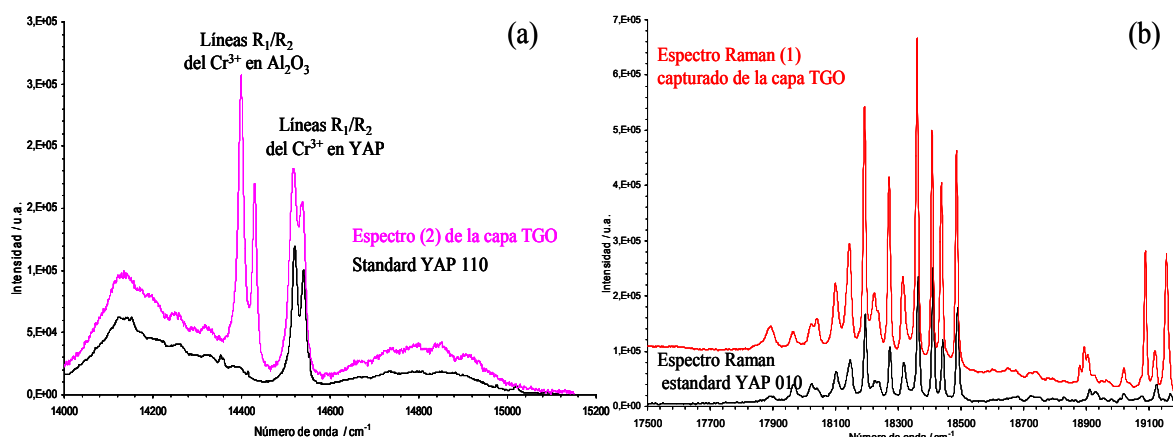


Figura 111. Espectros Raman y Fluorescencia capturados a través de la sección transversal del lote JUW oxidado a 1000°C durante 2334 h en aire. En cada uno de ellos se distinguen diferentes óxidos del tipo YAO y se comparan con los estándares en distintas orientaciones cristalográficas.

A temperatura elevada, la oxidación intermitente consistente en ciclos de 20 horas a 1100°C está en función del tiempo requerido para la inspección visual y el análisis de la fluorescencia emitida a través del recubrimiento térmico (en este lote el tiempo no sobrepasó las dos horas). La muestra comenzó a mostrar signos de desprendimiento después de una exposición de 160 horas (8 ciclos), donde una

pequeña porción de la capa de YSZ se adhirió a la plastilina colocada para inmovilizar la muestra en el microscopio. La zona desprendida pertenece a la esquinada de la muestra (zona de corte, sin recubrimiento), siendo el área desprendida de la muestra de unos 2 mm². En los dos siguiente ciclos, aparentemente, no se observa ningún avance catastrófico para la integridad de la muestra, hasta que transcurridas 200 horas de oxidación se detecta la formación de grietas y su propagándose en ciclos sucesivos. En este momento se realizó el análisis de la muestra metalográfica, figura 112.

Las imágenes a alta resolución muestran la presencia de grietas dramáticas a través de la capa TGO, de la intercara TGO-YSZ y conectadas con los canales entre granos de YSZ (flechas verdes, figura 112b). Se observa la propagación de grietas en zonas alejadas de las inclusiones de partículas de YAIO (figura 112a), las cuales parecen bloquear el paso de las grietas que surgen, principalmente, en la zona externa o media de la capa TGO, donde se sitúan los óxidos formados del tipo (Co,Ni)(Cr, Al)₂O₃ (ver mapa de distribución de elementos).

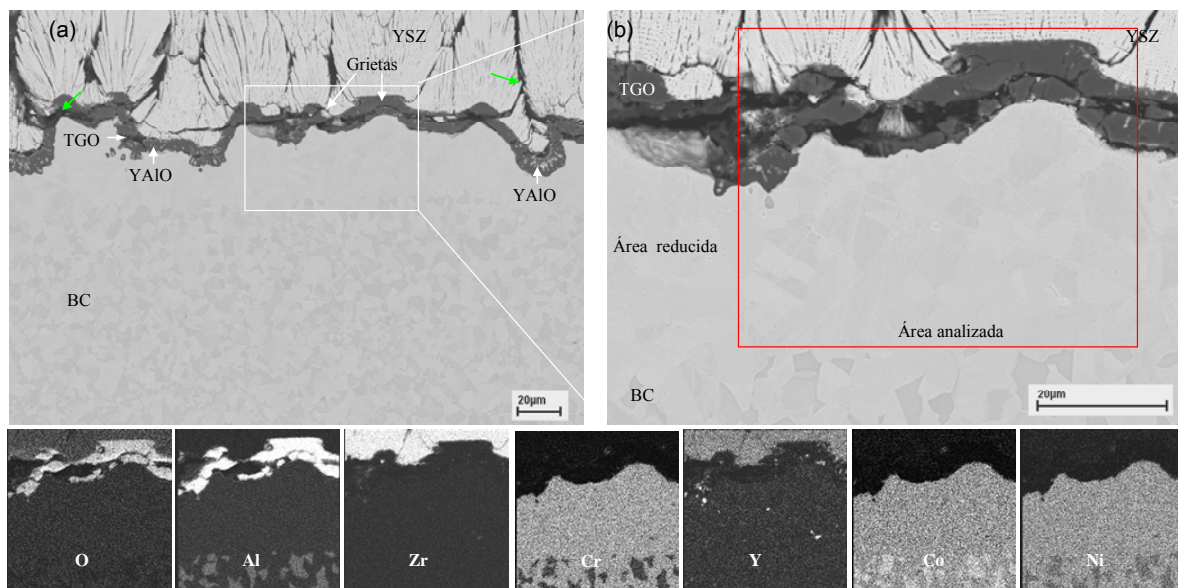


Figura 112. a) Imagen SEM de la sección transversal del lote JUW oxidado intermitentemente en ciclos de 20 h a 1100°C, durante 255 h en aire. b) análisis EDX en modo mapping de distribución de la composición de las fases y capa TGO. Se observa la presencia de grietas a través de la capa TGO junto a la nucleación de mezcla de óxidos.

Las medidas de tensión residual se realizaron en zonas alejadas de la parte dañada, por lo que el daño introducido en la muestra no debería afectar a las

zonas intactas, aunque se detuvieron los experimentos de oxidación transcurridas 255 horas, arbitrariamente, (12 ciclos de 20 horas aproximadamente), presentando el “mapping” de análisis de composición en la figura 112. Las medidas de tensión residual en el lote JUW, en el rango de temperaturas estudiado, está representado en la figura 113. Las medidas a temperatura de 1000°C son el resultado de tres muestras diferentes analizadas e intactas, mientras que las medidas a 1100°C resultan de la oxidación intermitente hasta un tiempo límite, en principio arbitrario, aunque la evolución de grietas indican un estado crítico de integridad del sistema.

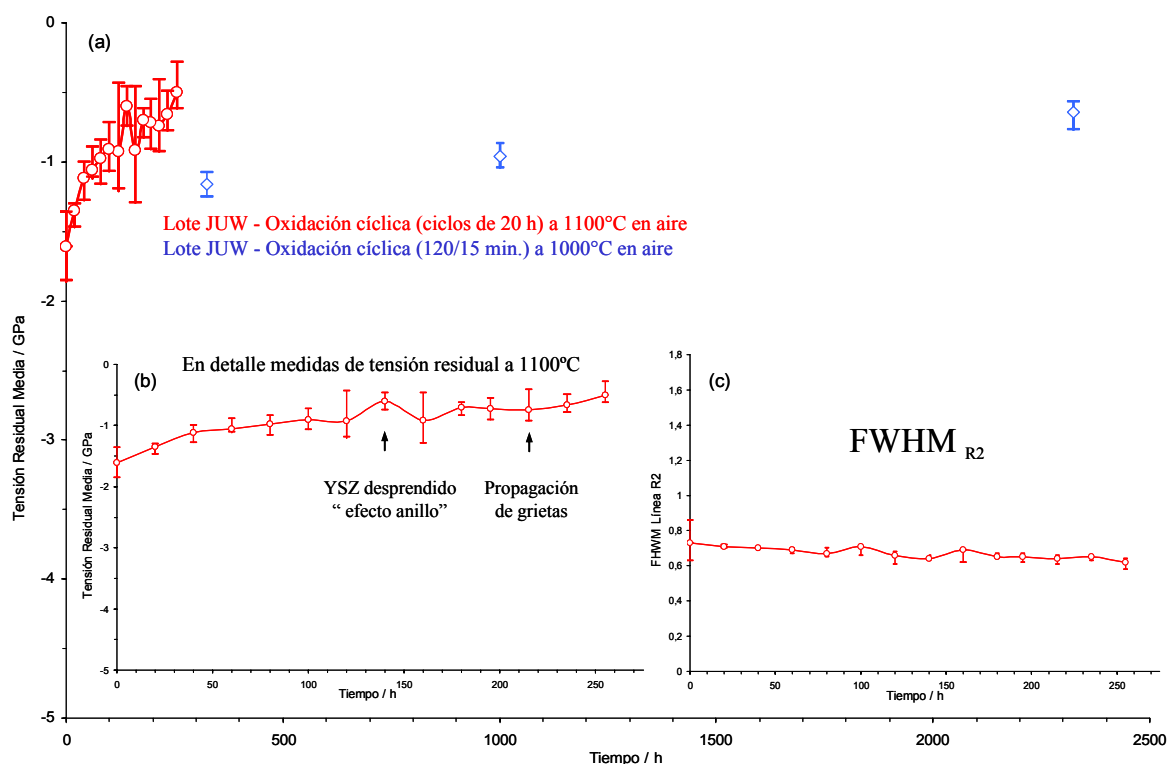


Figura 113. a) Medidas de tensiones residuales medias en la capa TGO del lote JUW en el rango de temperaturas 1000°-1100°C en aire, donde en ambas temperaturas se observa la tendencia decreciente con el tiempo del valor de tensión residual. **b)** Medidas de las tensiones residuales medias a 1100°C en detalle. **c)** Análisis de los parámetros de ajuste de picos según la tabla 8, donde el valor de FWHM decrece con el aumento del espesor de la capa TGO.

Las medidas realizadas por medio del salto de frecuencia de la pareja de líneas R del ión Cr^{3+} en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, indican, en todas las medidas, un comportamiento homogéneo del valor residual de la tensión, una alta resolución

de las líneas R y satélites de fluorescencia y un perfecto ajuste de los parámetros de emisión de fluorescencia. A ambas temperaturas se observa la tendencia decreciente con el tiempo del valor de tensión residual, resultando el valor inicial (antes del primer periodo de oxidación) de la capa TGO de -1,6 GPa, decreciendo en función del tiempo hasta un valor aproximado de -0,6 GPa.

Comparando los valores en ambas temperaturas, encontramos un valor menor de la tensión residual a mayor temperatura que a menor temperatura ya que transcurridas prácticamente 100 horas a 1100°C el valor es similar que pasadas 325 horas a 1000°C (figura 112a). Trascurridas más de 2000 horas de oxidación, los valores en ambas temperaturas se aproximan, apuntando la proximidad del fallo también a menor temperatura. Los valores de ajuste de picos, como FWHM (figura 112c), se mantienen dentro del rango obtenido para cristales únicos (entre 0,7-0,8) en los primeros ciclos, disminuyendo constantemente con el aumento de espesor de la capa TGO y relajándose la tensión acumulada debido al incremento del espesor de la capa TGO, a la porosidad, a las grietas y a la aparición de óxidos distintos a la alúmina. El espesor de la capa TGO a 1000°C es de 5,10 y 12 μm en las tres muestras analizadas, mientras que a 1100°C, es de alrededor de 10 μm .

Como se ha observado en las secciones transversales y de la superficie en las figuras anteriores, la heterogeneidad de los granos de YSZ (áreas de unos 15 μm^2) produce zonas de alta emisión de fluorescencia, alrededor de 30 veces el valor estándar encontrado mayoritariamente. Por medio del análisis de los picos de las líneas R, se encuentra emisión de parejas dobles de líneas R en la prueba de volumen analizado, hecho indicativo de diferentes niveles de tensiones locales, además de poder relacionar esas áreas con canales de conexión entre la capa TGO y la atmósfera oxidante (figura 113).

Podemos observar cómo la propagación de la grieta en el sentido de derecha a izquierda produce una zona de relajación de tensiones en la parte final (color rojo de la figura 113c), mientras que las zonas más alejadas de la grieta se mantienen en los valores medios obtenidos para un área representativa (color amarillo de la figura 113c). En estas zonas, los espectros no muestran una diferencia notable en el nivel de tensiones dentro de la grieta, seguramente debido a la baja resolución óptica utilizada para cubrir la mayor porción de la grieta en

cada mapa. La señal de intensidad mostrada en la figura 113b, se ve incrementada en varios órdenes de magnitud en la zona interior de la grieta respecto a las zonas alejadas, lógicamente al ser un camino de alta emisión de fluorescencia que a través de la capa intacta de la capa YSZ.

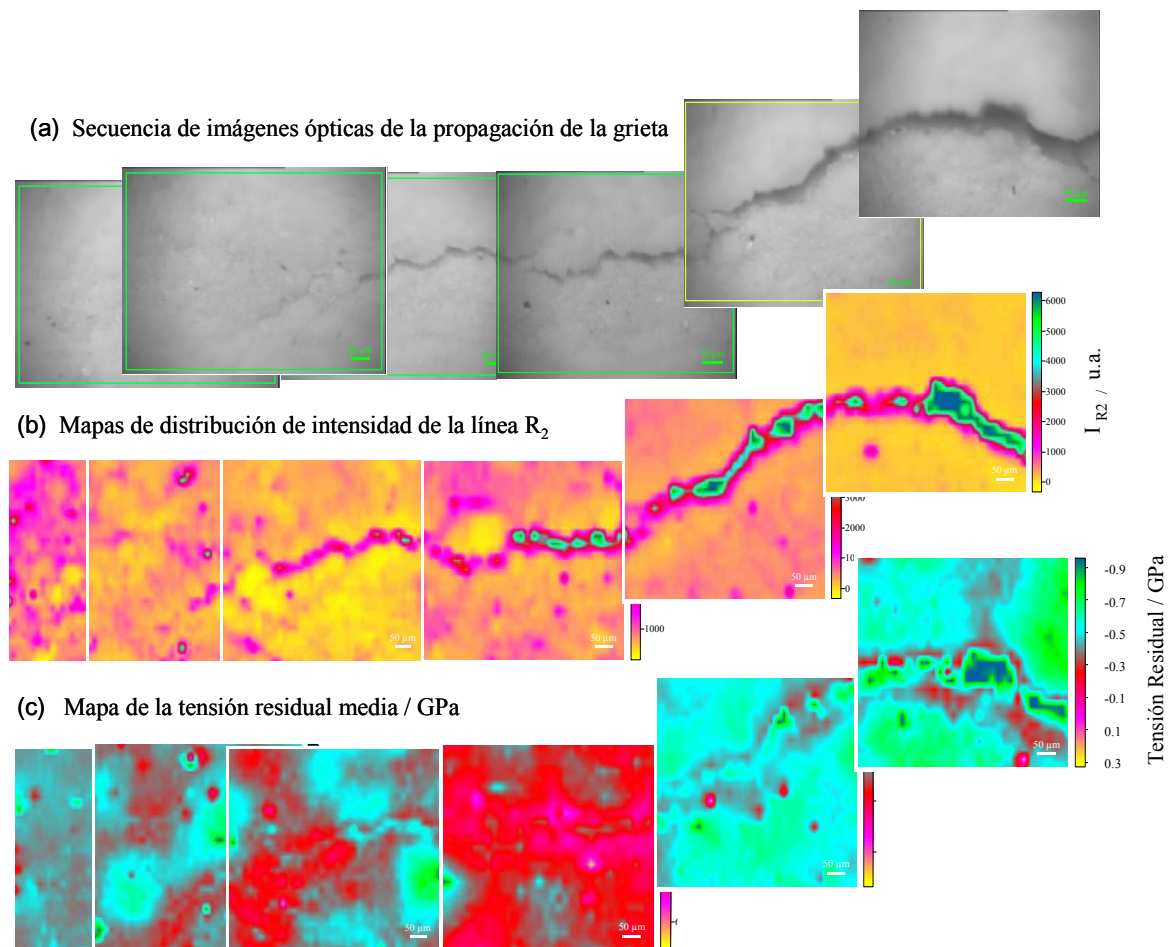


Figura 114. Análisis por medio de RFS en el lote JUW oxidado a 1100°C durante 200 h (10 ciclos). **a)** Imágenes ópticas de toda la grieta analizada. **b)** Mapa de la distribución de intensidad de la línea R₂ de fluorescencia del ión cromo en alúmina obtenido de la capa TGO y **c)** Mapa de la tensión residual media obtenida del salto de frecuencia de la línea R₂.

7.2.2 LOTE KHZ

En el lote KHZ, se depositó una capa de unión (BC) del tipo NiCrCoAlRe por medio de la proyección térmica por plasma en aire, sobre la superficie de una aleación base níquel conformado en barras cilíndricas modelo estándar (30x10

mm), con final redondeado (figura 27a) y, por medio de un proceso EB-PVD, recubierto de una capa de $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) de unos 200 μm de espesor. Los experimentos de oxidación intermitente se realizaron a una temperatura de 1100°C en aire (ciclos de 40 y 8 horas). La composición de las distintas zonas del material se detalla en la tabla 15, en la que se presenta la muestra de partida y después de la oxidación a 1100°C durante 24, 80 y 180 horas.

La composición del BC tiene una alta aleación de cobalto y renio, además de la presencia de una menor cantidad de titanio (0,1% en peso). Según se expone la muestra en ambiente oxidante, la reducción del BC en la parte adyacente a la capa TGO conlleva una disminución en la reserva de aluminio, aumentando la presencia de titanio y otros elementos difundidos desde el sustrato como wolframio o molibdeno. La composición del BC indica la presencia de, al menos, tres fases (ver figura 115b): $\gamma\text{-Ni}$, $\beta\text{-(Ni, Al)}$ y $\alpha\text{-Cr(Re)}$.

Tabla 15. Análisis EDX de la composición (% en peso) del sustrato-BC del lote KHZ en el material inicial; después de oxidación cíclica a 1100°C durante 24, 80, y 180 h en aire.

Zona Analizada	Composición									
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ti	Re	W	Mo	Ta
Inicial										
Substrato	61	8,7	16,5	3,2		2,8		3,6	1,8	2
B.C.	47	24	16,7	10,5		0,1	1			
$\gamma\text{-Ni}$	40	31	23	4,4			1,8			
$\beta\text{-NiAl}$	58	16	7	18,2		0,1	0			
$\alpha\text{-Cr(Re)}$	6,5	8,6	65	1,8			18			
Oxidación Cíclica (ciclos de 8 h) 1100°C 24 h										
Zona Reducida BC	44	29	20,3	4,4		0,4	1,9			
BC	50,3	21	16,4	9,3		0,5	2			
$\gamma\text{-Ni}$	46	24	20,1	5,2		0,4	1,9	0,8		
$\beta\text{-NiAl}$	59	18	7,4	14,3		0,9				
Oxidación Cíclica (ciclos de 40 h) 1100°C 80 h										
B.C.	55	20	14,3	8,8		1,2	0,5			
$\gamma\text{-Ni}$	49	24	18	5,5		1	1,5			
$\beta\text{-NiAl}$	60	14	7	16,5		1,4				
Oxidación Cíclica (ciclos de 40 h) 1100°C 160 h										
Zona Reducida BC	49	24	18	5,1		1	1,9		0,5	0
B.C.	53	21	15,2	7,5		1	0,9	0,5		
$\gamma\text{-Ni}$	51	21	18,5	5,5		1	1		0,9	
$\beta\text{-NiAl}$	63	14	6,4	15,2		1				

Tras cada ciclo se comprueba, por medio de inspección visual, la integridad del muestra y se realizan medidas de fluorescencia en la capa TGO. Tanto el material de partida como las muestras oxidadas se caracterizaron por medio de metalografía, SEM-EDX y RFS. Únicamente, la muestra oxidada durante 24 horas mostraba la ausencia de desprendimiento de la capa de YSZ, aunque se detectó la presencia de grietas superficiales conectadas alrededor de irregularidades superficiales en la parte redondeada, cuyo análisis se indica más adelante. Ya que la presencia de este tipo de grietas macroscópicas indica el fallo inminente de la muestra, se realizaron diferentes análisis por medio de RFS y, seguidamente, la preparación metalográfica para el análisis de la composición del sistema y morfología de la capa TGO. Las otras dos muestras mostraron un fallo total del sistema, indicado por medio de los desprendimientos de la capa YSZ y conectado con la parte sin recubrimiento y la zona anular de la parte redondeada (“efecto anillo”, figura 119c).

En la figura 115, se muestra el análisis por medio de SEM-EDX del material de partida, en el que se observa la presencia de una fina capa de alúmina (capa TGO) de unos 0,5 μm , situada en la intercara YSZ-BC. La zona interfásica sustrato-BC está delimitada por la acumulación de porosidad, definiendo la zona del sustrato rica en grandes partículas de carburos del tipo titanio y tántalo. La intercara muestra una ondulación de forma regular (en determinados casos de curvatura acentuada, formando esquinas) y de menor amplitud que en el lote JUW, debido al tratamiento de preparación superficial.

La estructura columnar de los granos de la capa YSZ muestra una “porosidad” localizada (flechas rojas, figura 115a), similar a la detectada en el lote anterior, resultando en los canales de alta emisión de intensidad de los espectros de fluorescencia excitados de la capa TGO. No se observan las zonas planas de la interfase YSZ-BC detectadas en el lote JUW, aunque en este lote existe una especie de pliegues agudos (flechas azules, figura 115b). La capa TGO ondulada y fina (alrededor de 500 nm de espesor) está formada por nódulos intermitentes de alúmina de un diámetro aproximado de 3-5 μm y por áreas de mezcla YSZ- Al_2O_3 , donde se detectan pequeñas espinelas del tipo $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ cuando se realizó un análisis EDX localizado.

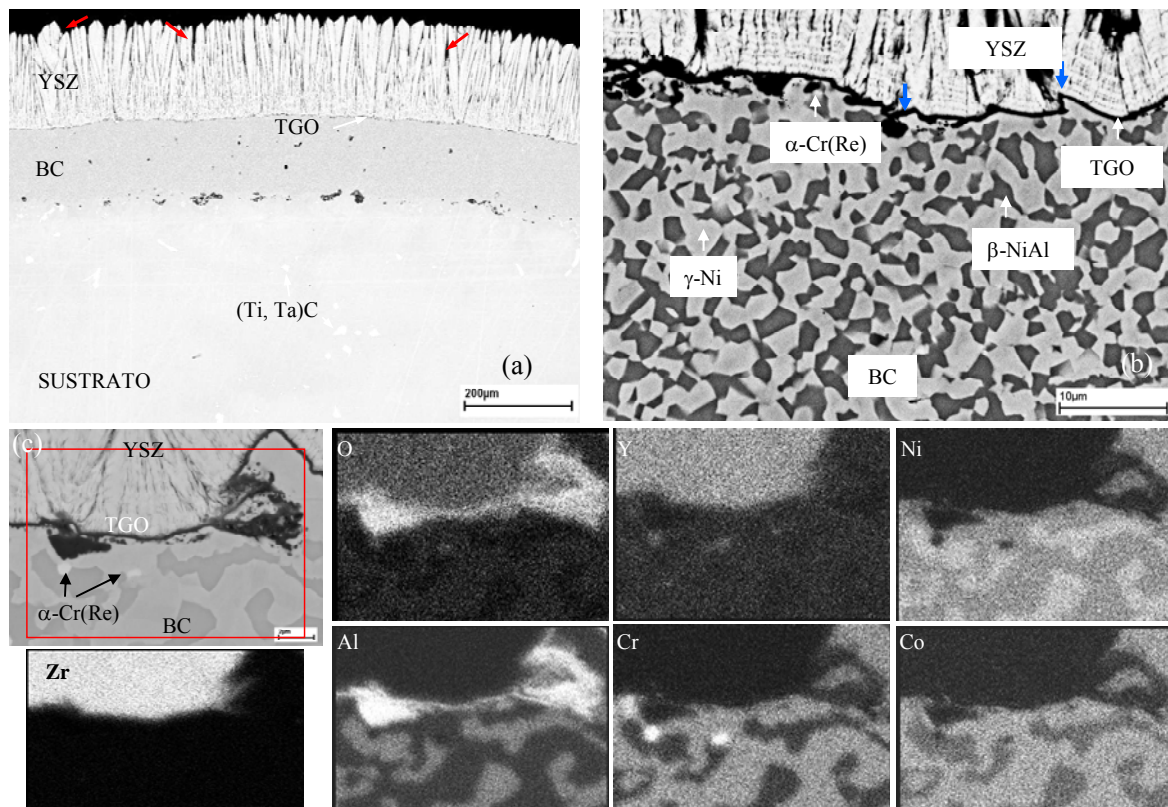


Figura 115. Imágenes SEM **a)** de la sección transversal inicial y distribución de intercaras en el lote KHZ. **b)** Análisis EDX de la composición de la intercara BC-capa TGO-capa YSZ y de las fases del BC. Las flechas rojas indican heterogeneidades de la capa de YSZ y las flechas azules zonas de la capa TGO con un acusado ángulo. **c)** Análisis EDX en modo mapping marcando la distribución y composición de la capa de unión y TGO respectivamente.

Las medidas de tensión residual en el lote KHZ fueron obtenidas bajo oxidación cíclica a 1100°C en aire, mostrada en la figura 116, mostrando el valor inicial de la tensión residual media en la capa TGO de -0,9 GPa, casi un orden de magnitud respecto al anterior lote. Además, el análisis RFS a través del recubrimiento térmico y en la sección transversal, indica la presencia exclusiva de la pareja de líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baja intensidad y resolución (comparada con el lote JUW), sin encontrar evidencias de la presencia de las líneas satélite de fluorescencia de la fase estable.

En primer lugar, se oxidaron dos muestras durante 40 horas en la cuales se detectó el desprendimiento de la intercara BC-YSZ (figura 116b). En la primera y tras dos ciclos (80 horas en total), se desprende el recubrimiento por el efecto

esquina, y en la segunda muestra, tras cuatro ciclos (160 horas en total), pierde totalmente el recubrimiento durante el periodo de oxidación, sin poder analizar la muestra por medio de RFS. Debido a la reducida duración en la integridad de las muestras, se programaron tres nuevos experimentos de 8 horas cada ciclo obteniendo una máxima duración de los experimentos de 64 horas (8 ciclos). Una de las muestras (KHZ 4), tras tres ciclos (24 horas en total), se sacrificó para el estudio de la intercara TGO-BC, ya que en el último ciclo se detectó, por inspección visual, la presencia de grietas en la zona redondeada de la muestra, como se ha indicado en la figura 106 y se indica el modo de fallo en la sección 7.1.

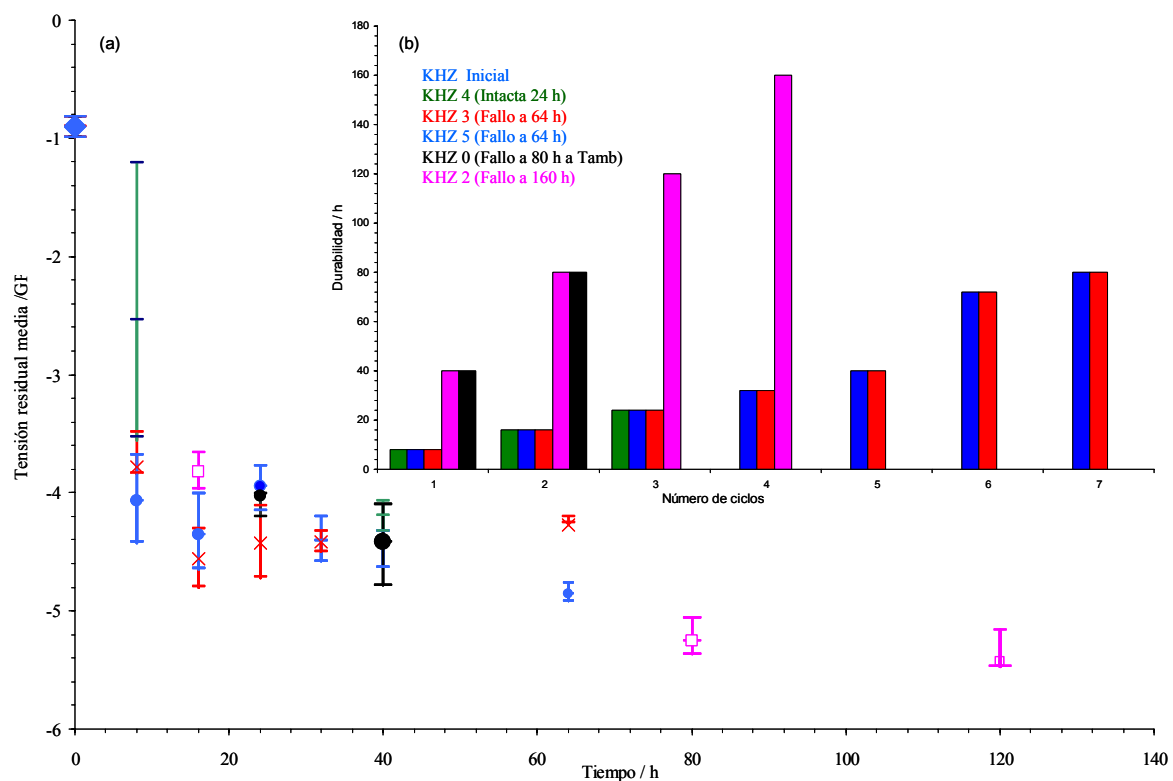


Figura 116. a) Medidas de tensiones residuales medias en la capa TGO en el lote KHZ a 1100°C en aire. **b)** Durabilidad de las muestras oxidadas y relacionado con el modo de fallo de la figura 106.

En todas las medidas realizadas por medio del salto de frecuencia de la pareja de líneas R del ión Cr^{3+} en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se indica un comportamiento homogéneo del valor de la tensión residual y una resolución pobre de las líneas R de fluorescencia, decreciendo el ajuste de los parámetros de emisión de

fluorescencia con el aumento del espesor de la capa TGO. La tendencia creciente con el tiempo del valor de la tensión residual de la capa TGO, a partir del valor inicial medio de -1,6 GPa, alcanza un valor aproximado de -5,5 GPa. Independientemente de la duración del ciclo, transcurrido el primer ciclo se observa una homogeneidad en los valores de tensión residual, entre -4 y -5 GPa, aunque la tendencia es mayor en el ciclo de duración mayor. El valor de los parámetros de ajuste de picos es totalmente independiente del tiempo de oxidación y del tipo de ciclo, resultando heterogéneas la amplitud y FWHM de las líneas R, encontrando una gran cantidad de espectros bimodales de la pareja de líneas R (a partir de 40 horas de oxidación), independientemente de la presencia de puntos de alta emisión de señal.

El valor crítico de la tensión residual para producir el desprendimiento del recubrimiento térmico, se sitúa alrededor de -4 GPa, y si se relaciona con un espesor medio de la capa TGO, se sitúa en unos 5 μm (figura 118c) para un tiempo de oxidación de 24 horas, provocando alrededor de 8 μm en el experimento de mayor duración (160 horas). Los mismos puntos de alta intensidad encontrados en el anterior lote, se encuentran en el lote KHZ, dando lugar a canales de emisión del orden de 20 veces superior que en el resto de la superficie analizada, de un diámetro del orden de 50 μm .

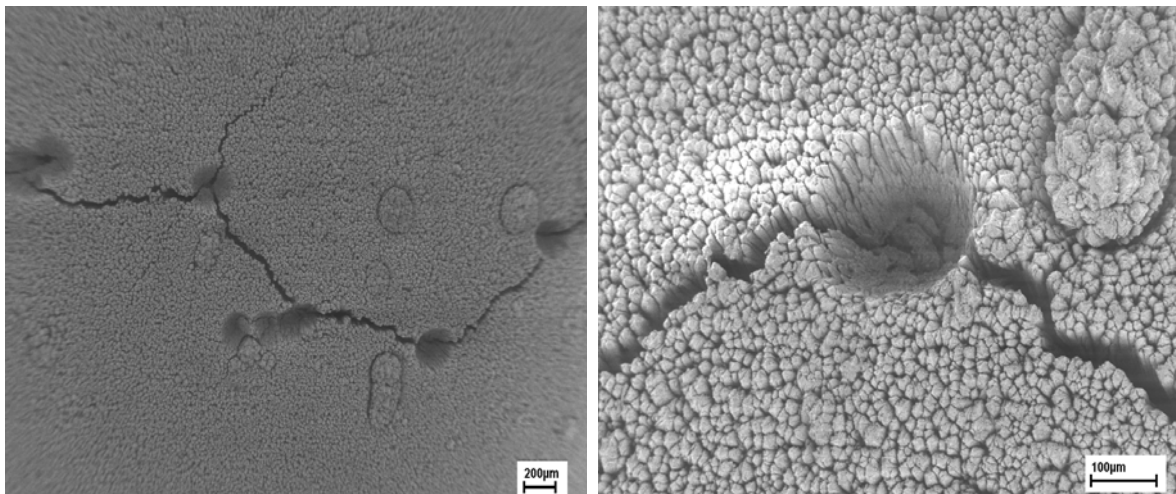


Figura 117. Imágenes SEM de la superficie de la capa de YSZ a 1100°C durante 24 horas de la zona redondeada de la muestra KHZ 4, ver figura 116.

La indicación del fallo prematuro de la muestra KHZ 4 por desprendimiento de partes de la capa de YSZ y la formación de grietas, indicado en la figura 106 y en detalle en la figura 117, indico el momento de sacrificar la muestra para el análisis de la capa TGO (figuras 118 y 120). Como se muestra en la figura 118 anterior, la irregularidad de los granos de YSZ en la parte exterior del recubrimiento actúa como nucleación y propagación de grietas catastróficas para la integridad de la muestra. En la figuras 118a-b, se muestra la superficie y la sección transversal del lote KHZ 4 oxidado durante 24 horas (3 ciclos de 8 horas) a 1100°C.

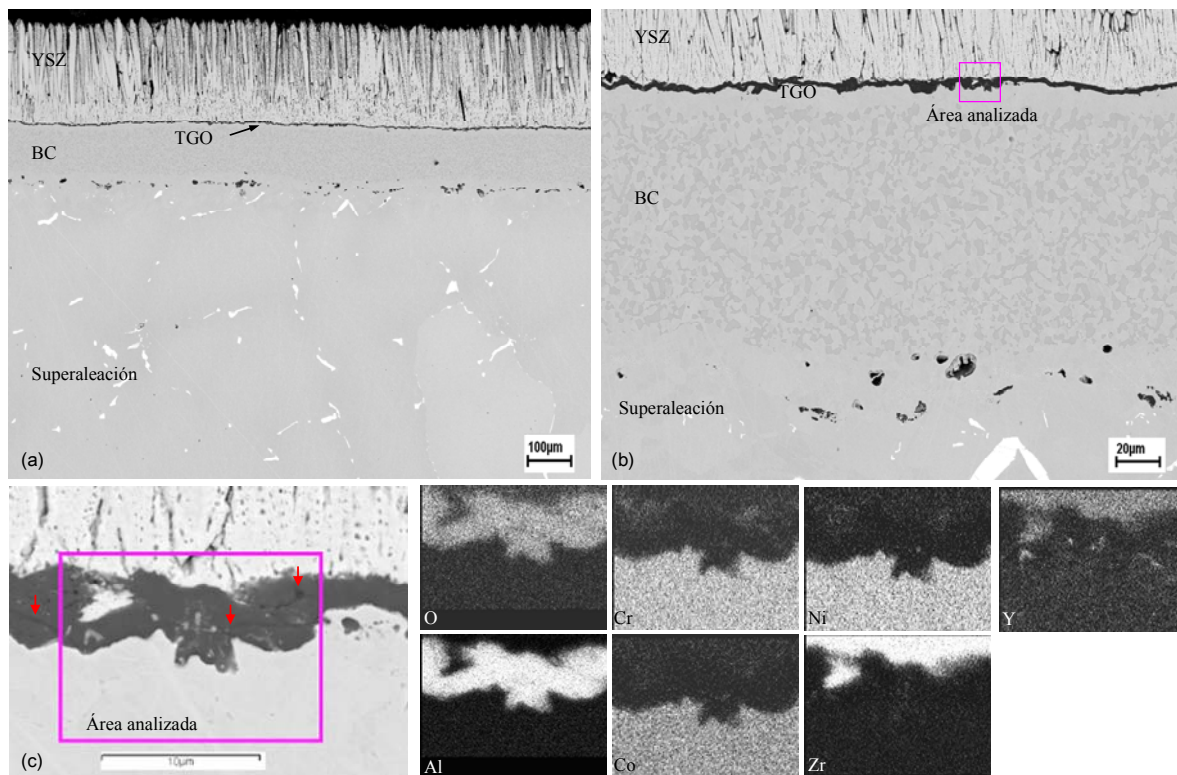


Figura 118. a) Imagen SEM de la sección transversal del lote KHZ 4 oxidado a 1100°C en aire durante 24 horas (ciclos de 8h) b) Análisis EDX de la composición y distribución de la capa TGO y BC de las fases del lote KHZ 4: el área analizada es la más cercana al anillo de la Figura 116 (flecha inferior roja).

En la sección transversal se observa la reducción del BC alrededor de 20 μm en la intercara BC-YSZ, por el consumo de aluminio necesario para formar la capa TGO, determinando el espesor total del BC en 150 μm . La composición

analizada por medio de EDX se expone en la tabla 15, donde la fase α -Cr(Re) no se detecta en ninguna muestra a partir de estas condiciones, dando lugar a que el mayor óxido difundido en la capa TGO sea la presencia de ítrio en pequeñas partículas, aunque se observa una gran cantidad de espinelas del tipo $(\text{Ni}, \text{Co})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ en la parte externa de la capa TGO, junto a las zonas mixtas de $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3$ (figura 118c). La presencia de grietas relativamente pequeñas, situadas dentro de la capa TGO (de unos 5 μm de espesor y señaladas con un flecha roja en la figura 118c), alrededor de las inclusiones de las espinelas de ítrio (YAIO), resulta similar a la situación encontrada en el anterior lote.

A partir del análisis de la muestra KHZ 4, la integridad de las muestras analizadas se reduce, provocando que la capa TGO se desprenda del BC. El espesor del BC se reduce a unos niveles críticos para seguir suministrando el aluminio necesario para la formación de la capa TGO, como se muestra en el lote KHZ 0, oxidado a 1100°C durante 80 horas, figuras 119a-b. El área analizada en la sección transversal de la figura 119b, se corresponde con la señalada (flecha roja) en la imagen macroscópica (119c). El espesor de la capa TGO es de unos 8 μm , resultando desprendida la mayoría del espesor de la capa de óxido junto al recubrimiento térmico. Una mínima parte de la capa TGO, en zonas locales y la presencia de espinelas tipo YAIO, permanece adherida a la capa de unión, manteniéndose la situación durante largos periodos de oxidación. La reducción del BC resulta importante, determinando el espesor alrededor de unos 20 μm .

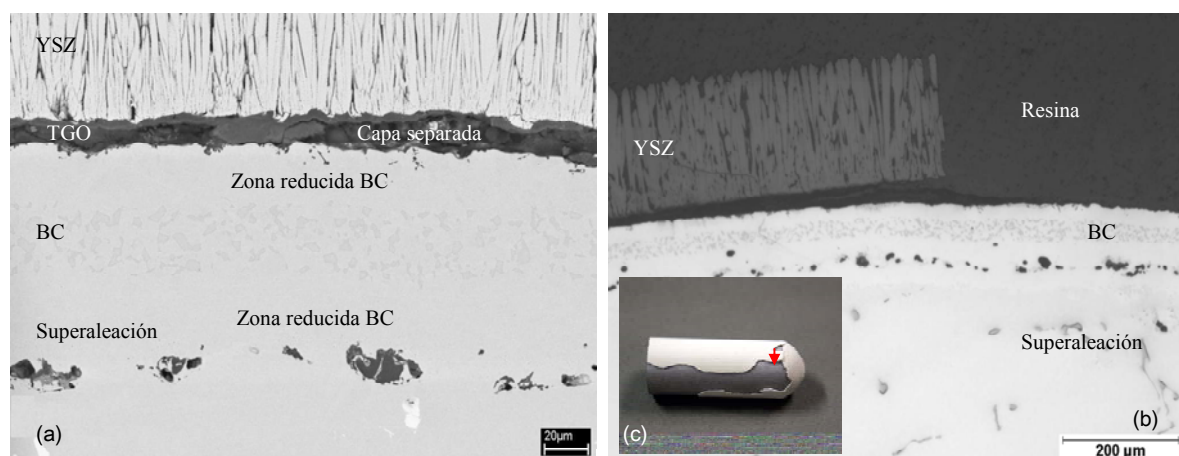


Figura 119. Imágenes SEM de la sección transversal del lote KHZ 0 oxidado a 1100°C durante 80 horas realizado en la zona cercana al anillo (figura c). La figura b corresponde al área señalada con flecha roja den la figura c, mientras que la figura a muestra un área visualmente sana.

Los lotes KHZ 2, 3 y 5 presentaron un desprendimiento importante del recubrimiento a temperatura ambiente, incluso horas después de finalizar el periodo de enfriamiento en aire, siendo imposible obtener medidas de la tensión residual media en estas muestras (ver figura 106). Como en el caso de la muestra de mayor duración, KHZ 2, intacta tras 160 horas de oxidación total, al cabo de una hora a temperatura ambiente se observó “in situ” el desprendimiento del recubrimiento. Como se muestra en la figura 106, el lote KHZ 2 estaba cortado por ambas caras, por lo el recubrimiento se empezó a arquearse por ambos lados hasta alcanzar una curvatura crítica y desprenderse.

Se llevaron a cabo análisis concretos de RFS en el lote KHZ 4 (figura 120), en las áreas más cercanas al área anular de la muestra (flecha roja figura 106) donde se observan irregularidades de granos de la capa de YSZ (figura 117). Además, todas las medidas en modo mapping se realizaron en la misma zona (figura 120a-b), por lo que se pudo realizar un seguimiento de la morfología y topología de la capa por medio de imágenes SEM (figura 120b), a 1100°C y a partir del segundo y tercer ciclo (tras 16 y 24 horas de exposición).

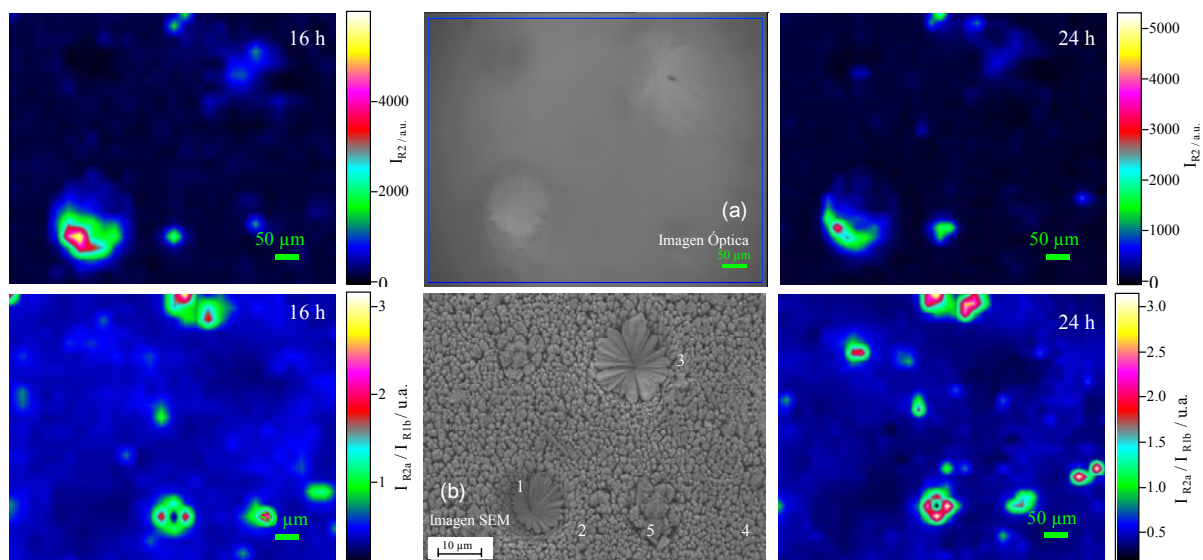


Figura 120. Análisis de la intensidad de las líneas R de la capa TGO por medio de RFS en el lote KHZ 4 oxidado a 1100°C durante 16 h y 24 h. Se relacionan las zonas de alta emisión de intensidad, la tensión media residual, y los defectos superficiales por medio de los mapas RFS y **a)** imagen óptica . **b)** imagen de alta resolución SEM (de la misma área)

Se observa, en las zonas irregulares del recubrimiento YSZ con formas de pétalos, la alta emisión de fluorescencia de la pareja de líneas R del ión cromo en alúmina, principalmente los puntos 1 y 5 (mapas superiores de distribución de intensidad de la línea R_2). Sin embargo, los puntos 2, 3 y 4, que no muestran un incremento de intensidad especial, sí presentan emisión de espectros bimodales de líneas R de fluorescencia (inexistentes en el punto 1) cuyo rango está en función del tiempo de oxidación (mapas inferiores).

Los mapas de distribución inferiores señalan las zonas bajo gran intensidad de líneas R de menor salto de frecuencia (I_{R2a} menor tensión residual) y zonas bajo alta intensidad de líneas R de alto salto de frecuencia (I_{R1b} alta tensión residual). La intensidad de la relación I_{R2a}/I_{R1b} aumenta con el tiempo de oxidación en las zonas 2, 3 y 4, lo cual indica un aumento de la intensidad de emisión de la pareja de líneas bajo un menor estado de tensión (resultan más definidas estas zonas en los mapas inferiores). Este efecto denota que determinados defectos superficiales son más influyentes que otros, dando lugar a que el punto crítico sea la anchura de los granos columnares que conectan el interior de la capa de YSZ con el ambiente oxidante.

7.2.3 LOTE HLW

En el lote HLW, se deposita una capa de unión del tipo NiCrCoAlY por medio de la proyección térmica por plasma a vacío sobre la superficie de un monocristal base níquel -PWA1483. Sobre la capa BC, se deposita una capa de 8 μm de espesor y subsecuentemente un tratamiento térmico de 2 horas a 1080°C, antes del proceso EB-PVD de deposición de la barrera térmica base ZrO_2 -7% Y_2O_3 (YSZ), indicado en la tabla 12. Las muestras tipo barra de dimensión estándar (30x10 mm) con final redondeado, análogas a los lotes anteriores, fueron expuestas a experimentos de oxidación cíclica en el rango de temperaturas 1000°-1100°C en aire, con similares ciclos de oxidación que en el lote JUW. A temperatura de 1000°C, se seleccionaron nueve experimentos cuya exposición fue delimitada para el estudio de la composición y análisis RFS, monitorizando la presencia de la fase θ - Al_2O_3 . Se eligió una única muestra para experimentos a temperatura de 1100°C. La composición inicial del BC (tabla 16) denota la

presencia de una alta cantidad de platino, excepto en una zona intermedia entre la intercara TGO-BC (fase γ -Ni(Pt)) y BC-Sustrato, como se muestra en la figura 119.

Tabla 16. Análisis EDX de la composición (% atómico) del BC del lote HWL de partida.

Composición de partida (% atómico)					
Fase	Ni	Co	Cr	Al	Pt
γ -Ni(Pt)	24,4	35,7	25,8	7,4	6,6
γ -Ni	22,9	34,4	26,1	7,8	-
β -(Ni,Pt)Al	32,6	16	8,1	29,3	13,9

Este lote muestra una homogeneidad mucho mayor en la capa YSZ que en los analizados anteriormente, junto a una capa TGO homogénea, ondulada y gruesa (1-3 μm), similar a la observada en el lote KHZ, sin presentar la ondulación localizada y extrema del lote JUW. Sin embargo, el lote HLW y JUW se asemejan debido a la presencia de una mezcla de fases de alúmina θ/α - Al_2O_3 .

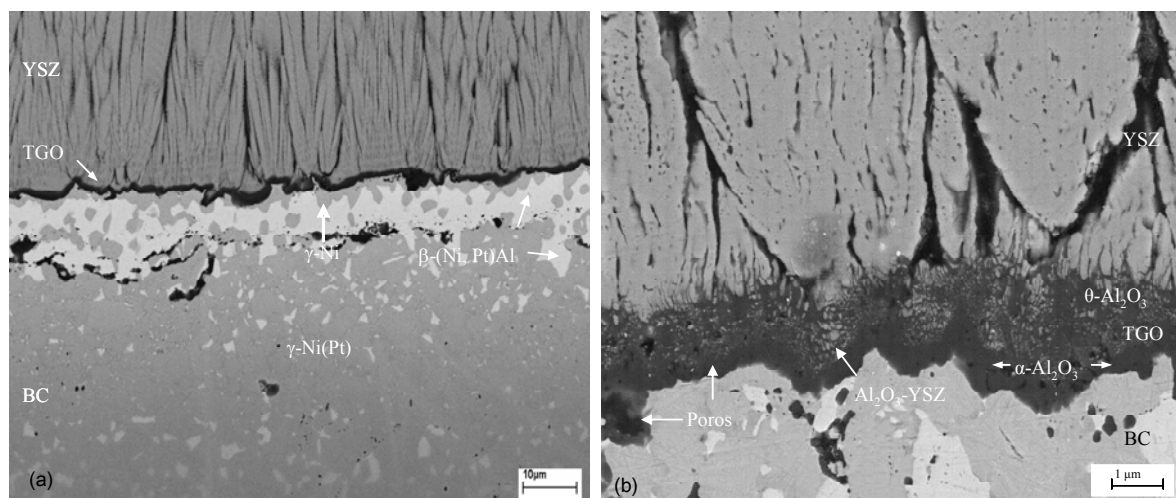


Figura 121. a) Imagen SEM de la sección transversal inicial del lote HLW mostrando la composición y morfología de las intercara. b) Análisis EDX de la composición de la capa TGO, YSZ y distribución de las fases del BC. Se observa la masiva presencia en la capa TGO de estructuras tipo lámina asociadas a la fase θ - Al_2O_3 junto a cierta porosidad.

Como se observa en la imagen de mayor resolución figura 120a, la zona externa de la capa TGO está formada por estructuras tipo lámina o aguja, típica

morfología de la fase θ - Al_2O_3 . Por medio del análisis RFS a través de la superficie se identificó una alta cantidad de ambas fases de la alúmina formado la capa TGO, lo que indica que la parte inferior de la capa TGO está formada por la fase α - Al_2O_3 . Junto a la presencia de ambas fases se detecta, en la parte interna de la capa TGO, la presencia de gran cantidad de porosidad, mientras que la zona externa manifiesta la presencia de la mezcla Al_2O_3 -YSZ. A partir del análisis RFS en la sección transversal de la capa TGO, se detectó que la presencia de fase metaestable resultó insignificante, sólo detectable puntualmente, mientras que a través de la capa YSZ la cantidad de fase metaestable es notable. Esto puede indicar que el volumen de fase metaestable es mayor que el que ocupa la fase estable de densidad mayor que la fase metaestable.

Las medidas del salto de frecuencia de la pareja de líneas R del ión Cr^{3+} en la fase α - Al_2O_3 en el material de partida indica un valor medio de -1,3 GPa (figura 122a-b). Se detecta una alta resolución de las líneas R y satélites de fluorescencia y un perfecto ajuste de los parámetros de emisión de fluorescencia, junto a la presencia de la pareja de líneas R del ión cromo en la fase θ - Al_2O_3 . La exposición de las muestras a temperatura elevada, ya sea a 1000 o a 1100°C, indica una homogeneidad de los valores de tensión residual medidos una vez que alcanzan un valor constante, comportamiento similar al del lote KHZ. Es decir, en la figura 122a y a 1000°C, se observa un valor constante alrededor de -3 GPa, detectándose en esta muestra (9100 horas) un agrietamiento del recubrimiento, aunque las medidas de la tensión residual se realizaron en las zonas más alejadas del fallo. A temperatura de 1100°C, figura 122b, el valor constante se encuentra un orden de magnitud superior, alrededor de -4 GPa.

Es importante señalar un efecto detectado en ambas temperaturas, especialmente a 1000°C, el cual indica que la intensidad de las líneas R de fluorescencia del ión cromo en la fase metaestable de la alúmina aumenta en los primeros ciclos de oxidación, hasta un momento crítico en el que empieza a desvanecerse, delimitado en la figura 122 por medio de una línea roja). Trascurridas más de 2000 horas de oxidación a 1000°C, la presencia de fase metaestable está aún presente y en cierta cantidad, mientras que a temperatura elevada, el límite de detección se situó en 160 horas (3 ciclos). En principio, el desvanecimiento de la presencia de estructuras tipo lámina, parece ser el

desencadenante de la fluctuación de los valores de tensión residual a baja temperatura, resultando a 1100°C menos concluyente, al continuar la tendencia decreciente un par de ciclos más. Como se ha comentado anteriormente, los siete experimentos de oxidación a 1000°C comenzaron de forma simultánea, extrayendo una muestra a un tiempo arbitrario y tratando de evitar en lo posible la pérdida de integridad de la muestra, que comenzó a 9100 horas.

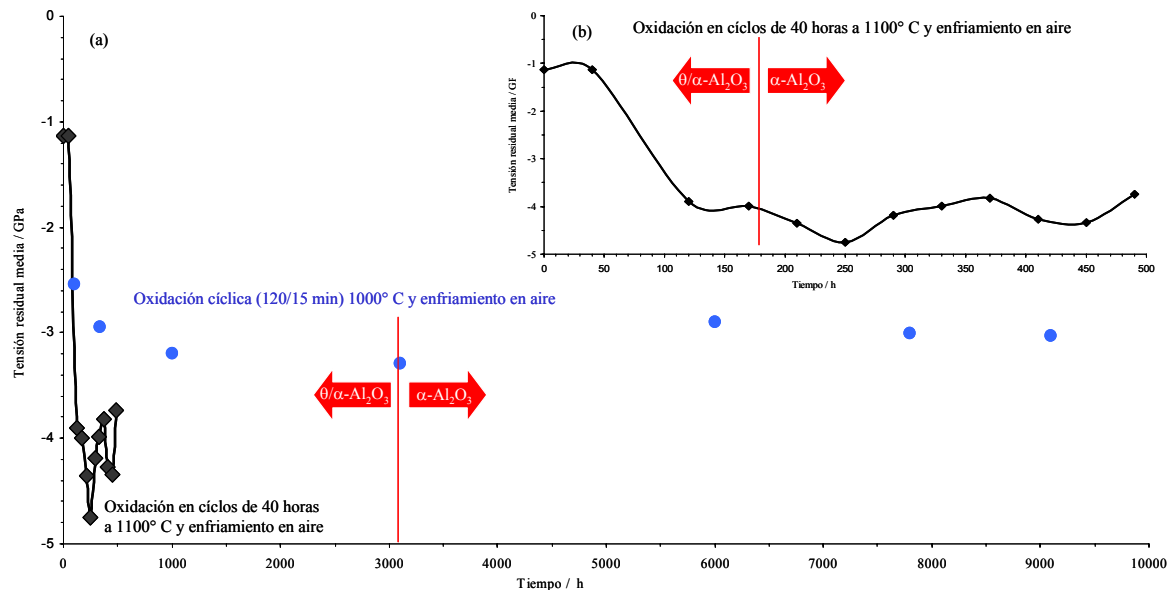


Figura 122. Medidas de tensiones residuales medias en la capa TGO en el lote HWL 1000°C (120/15 min) y 1100°C (ciclos intermitentes de 40 h) en aire, donde la línea y flechas rojas delimita la presencia de fase metaestables. **a)** Medidas de la tensión residual en ambas temperaturas. **b)** medidas a 1100°C en oxidación intermitente en detalle.

El análisis RFS de todas las muestras a través del recubrimiento térmico se muestra en los mapas de distribución de intensidad de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I_{R2a}/I_{R1b}) insertados en la figura 123, junto a los espectros característicos de la muestra oxidada durante 1000 horas. A diferencia de otros mapas de distribución de intensidad mostrados hasta el momento, el color azul y verde es el rango de mayor valor de intensidad, en cambio, los colores amarillo-rojo indican baja intensidad de las líneas R. El límite de detección de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo en la muestra oxidada durante 3100 horas, aunque mostraba una intensidad ínfima y formando únicamente la línea R_2 , situada a mayores números de onda.

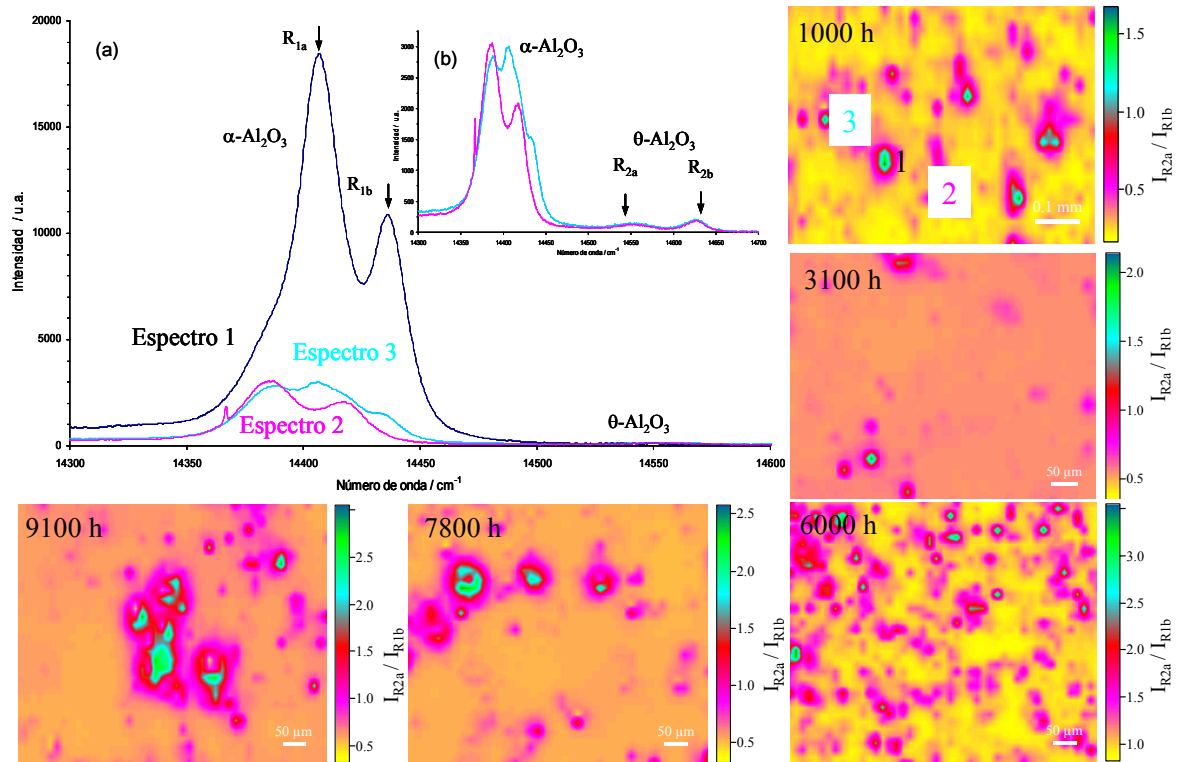


Figura 123. Mapas de distribución de intensidad (I_{R2a}/I_{R1b}) y espectros característicos obtenidos por RFS a través de la capa de YSZ en el lote HLW durante oxidación cíclica (120/15 min) 1000°C en aire. Los mapas de intensidad muestran las zonas de alta emisión identificadas por espectros bimodales, y los espectros característicos de las zonas indicadas a 1000h (figura 123a) y en detalle figura 123b.

La muestra oxidada durante 1000 horas, presenta áreas que muestran espectros bimodales indicando la presencia de los picos R de la fase metaestable (espectros 1 y 3) y un valor de tensión residual de α - Al_2O_3 alrededor de -3GPa. Mientras que los espectros más representativos del estado de la capa TGO (espectro 2) están formados, exclusivamente, por la pareja de líneas R de fluorescencia de la fase α - Al_2O_3 , con un valor aproximado de tensión residual de -4 GPa. A partir de 6000 horas de oxidación, se detecta la acumulación de las zonas de espectros bimodales junto a grandes áreas de alta intensidad de emisión en toda la muestra (y no solo localmente). Este hecho puede estar relacionando con la presencia masiva de grietas en la capa TGO y con la coalescencia de poros del material de partida, surgidas por la alta variación volumétrica de fases de la alúmina. La muestra oxidada a 3100 horas presenta una homogeneidad en la intensidad espectral, siendo esto, posiblemente, el resultado de una etapa

transitoria entre la transformación de fase $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la nucleación y/o el crecimiento de grietas de tamaño crítico para la integridad del sistema, justificando así la presencia generalizada de espectros bimodales en la capa TGO.

En la figura 124, la muestra oxidada durante 3100 horas a 1000°C indica la presencia de grietas en la parte externa de la capa TGO, además de estructuras tipo lámina, similares a la morfología de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ o también relacionadas con una zona transitoria compuesta por una mezcla de YSZ- Al_2O_3 . La propagación de las grietas está conectada con la presencia en la parte externa de las estructuras de baja densidad comentadas y los límites de granos YSZ. Con respecto a la composición de la capa de unión, se observa que la reducción del contenido en aluminio, en beneficio de la capa TGO y la difusión del platino hacia la parte interna de la capa de unión, produce una reducción importante de la fase $\beta\text{-NiAl(Pt)}$. Esta microestructura se transforma gradualmente en fase $\gamma\text{'-Ni}_3\text{Al(Pt)}$, hasta desaparecer completamente a partir de 9000 horas de oxidación, coincidiendo con el fallo de la muestra, en el área anular de la parte redondeada.

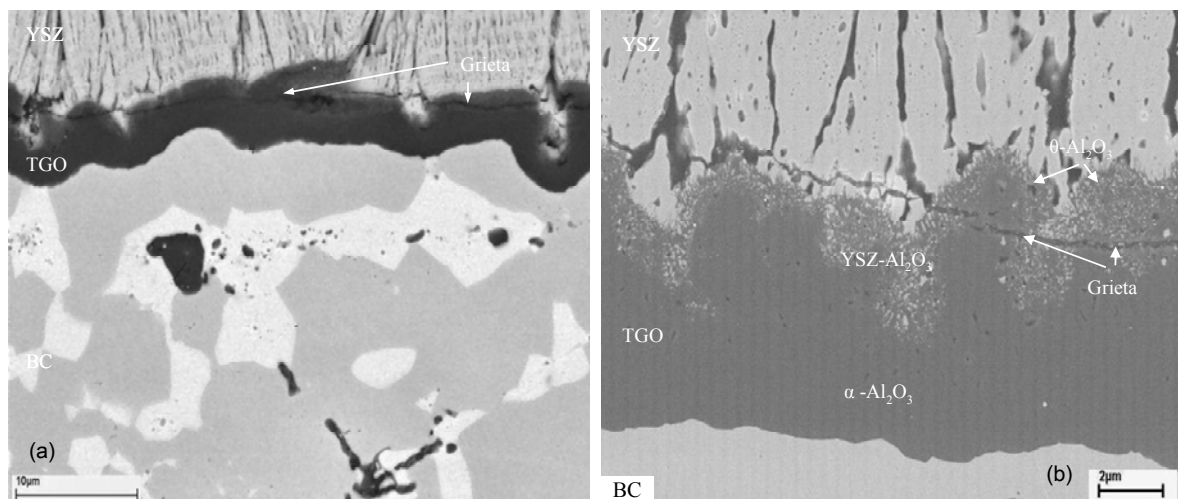


Figura 124. a) Imagen SEM de la sección transversal del lote HLW durante oxidación cíclica a 1000°C, indicando la composición del BC y morfología de las intercaras BC-TGO-YSZ. b) En detalle capa TGO mostrando la presencia de grietas en la parte externa de la capa TGO junto a la presencia masiva de estructuras tipo lámina de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$..

A 1100°C, se realizaron experimentos de oxidación intermitente con una única muestra (ciclos de 40 horas), siguiendo el mismo protocolo de anteriores

lotes, detectándose tras 520 horas de oxidación la aparición de grietas en el área anular (figura 126d). La presencia de la fase metaestable fue detectada hasta 165 horas, resultando la intensidad de la fase metaestable mucho menor que durante el análisis de las muestras oxidadas a 1000°C.

En la figura 125, se muestran los mapas de distribución de intensidad de las dos fases, la relación de intensidad (I_{R2a}/I_{R1b}) y la intensidad de emisión de la línea R_2 . Como se observa en los mapas de distribución de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, la presencia de esta fase es homogénea en toda la superficie, aunque muestra una intensidad reducida. En los mapas de destrucción, se presentan puntos muy localizados de alta intensidad de la pareja de líneas R de fluorescencia, relacionados con un salto de frecuencia menor que en la pareja de líneas R de baja intensidad y un alto salto de frecuencia mayor.

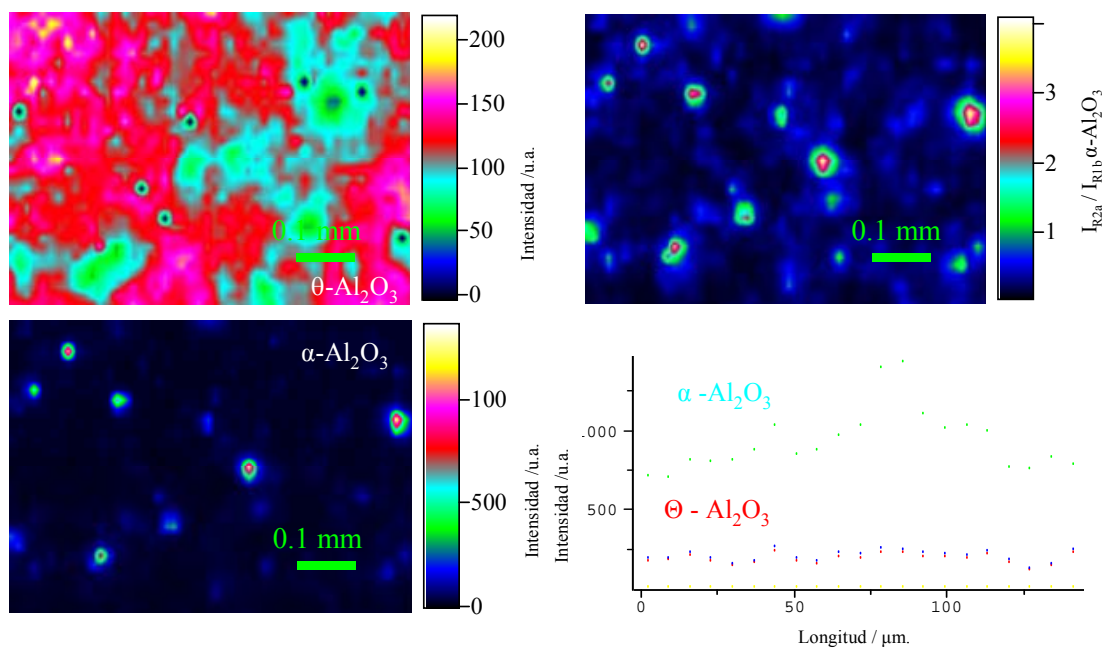


Figura 125. Mapas de distribución de intensidad y espectros característicos obtenidos por RFS de las fases $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a través de la capa de YSZ, en el lote HLW, durante oxidación cíclica (ciclos de 40 h) a 1100°C en aire. Se muestra una línea de análisis de intensidad de ambas fases del mapa central (la línea roja representa la longitud de la medida).

Al igual que a 1000°C, la formación de la fase estable parece producirse por medio de dos caminos diferentes, por medio de la transformación de fase y por nucleación, justificando la alta cantidad de espectros bimodales surgidos tras

un número determinado de ciclos. Se debe señalar la presencia de dobles y triples parejas de líneas R de fluorescencia en los siguientes ciclos. Cuando la transformación de fase ha concluido, una de las parejas indica tensiones residuales medias de valor cero e incluso positivas, mientras que otra de las parejas muestra componentes bajo un alto estado de compresión, de -4 GPa, relacionados, como se ha comentado anteriormente, con la presencia de grietas macroscópicas en la capa menor.

En la figura 126a-b, se muestra la sección transversal de la zona no dañada, localizada entre la flecha roja y el final sin recubrimiento de la figura 126d de la muestra oxidada durante 520 h a 1100°C en aire.

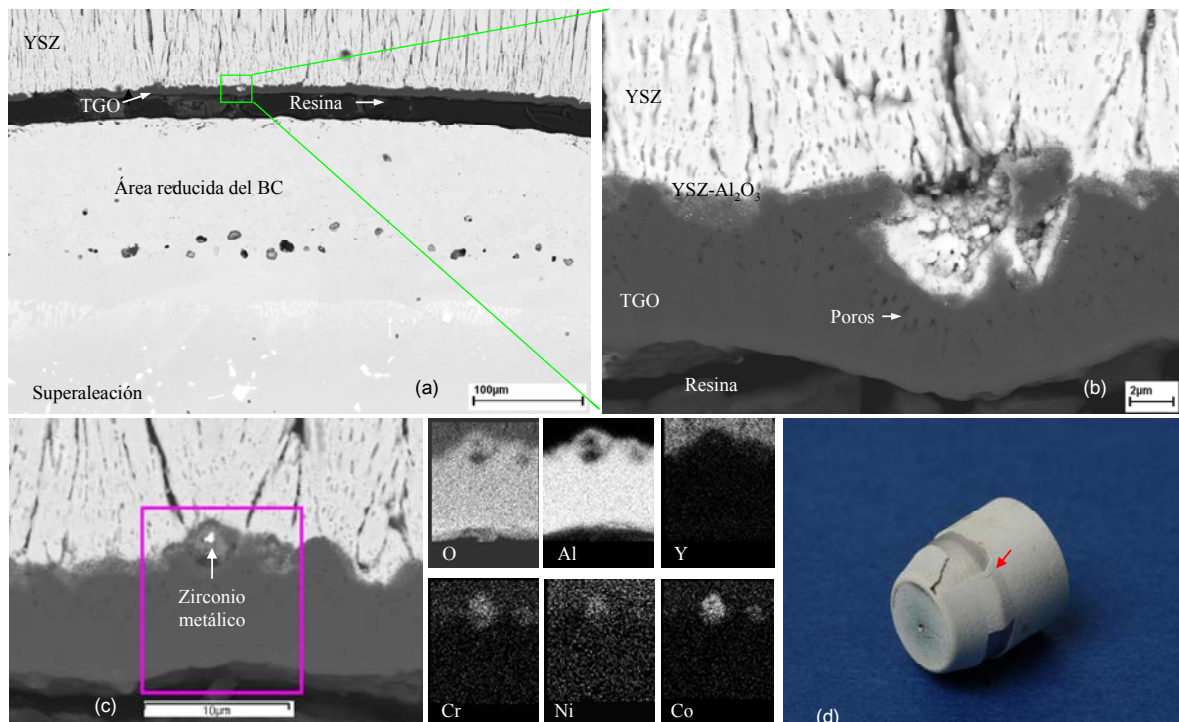


Figura 126. Imágenes SEM y análisis EDX de la sección transversal del lote HWL tras la oxidación cíclica a 1000°C durante 520 horas en aire, detectando espinelas $(\text{Co,Ni})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ y mezcla de fase $\text{YSZ-Al}_2\text{O}_3$.

Se observa la separación completa de la capa TGO-YSZ del sustrato (figura 126a), siendo el espesor de la capa TGO de unos 8 μm y mostrando dos partes diferenciadas. La parte externa de la capa TGO (figura 126b) está formada por una considerable porosidad alineada, posiblemente surgida de la

transformación de fases de la alúmina ocurrida a menores tiempos de oxidación, además de una zona mixta de YSZ- Al_2O_3 . El mapa EDX de la figura 126c, indica una zona externa de la capa TGO-YSZ donde se acumulan espinelas del tipo $(\text{Co,Ni})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$, resultando ser, estas zonas, canales de difusión de los elementos mayoritarios que forman el BC. La parte interna de la capa TGO no muestra homogeneidad ni presencia de grietas, separándose totalmente junto a la capa YSZ.

Tras realizar un nuevo proceso de desbaste hacia la zona cercana a la señalada por la flecha roja (figura 126d), se detectó una gran cantidad de grietas cruzando completamente la capa TGO y desarrollándose a través de los granos de YSZ (figura 117). Las zonas de la superficie del recubrimiento YSZ, donde se produce el desprendimiento o agrietamiento, están conectadas internamente con la formación de grietas desarrolladas a través de la capa TGO, y posteriormente a través de los granos de la capa YSZ, produciendo el fallo el sistema durante el periodo de enfriamiento.

Como se observa en la figura 126a, los granos de YSZ de este lote muestran heterogeneidades y una morfología superficial irregular. Estas zonas son canales de alta transmisión de fluorescencia, por lo que, tras identificar óptimamente dos posiciones distintas en la muestra, se realizaron mapas de distribución de intensidad en cada ciclo de oxidación intermitente (figura 127, mapas realizados a unos 500 μm del área desprendida). La emisión de intensidad elevada y salto de frecuencia reducido observado en puntos determinados, contrasta con la tensión medida en el resto de la superficie, de unos -4 GPa y reducida intensidad de emisión comparada con los puntos anteriores.

Como se observa en los mapas de distribución de intensidad (127a-b-c), es posible monitorizar áreas identificadas y localizar señales pronosticando el fallo de la muestra. Estas áreas analizadas apenas sufrieron variación en función del tiempo de oxidación pudiendo relacionarse con un nivel de daño introducido en la intercara BC-TGO-YSZ crítico para la integridad de sistema.

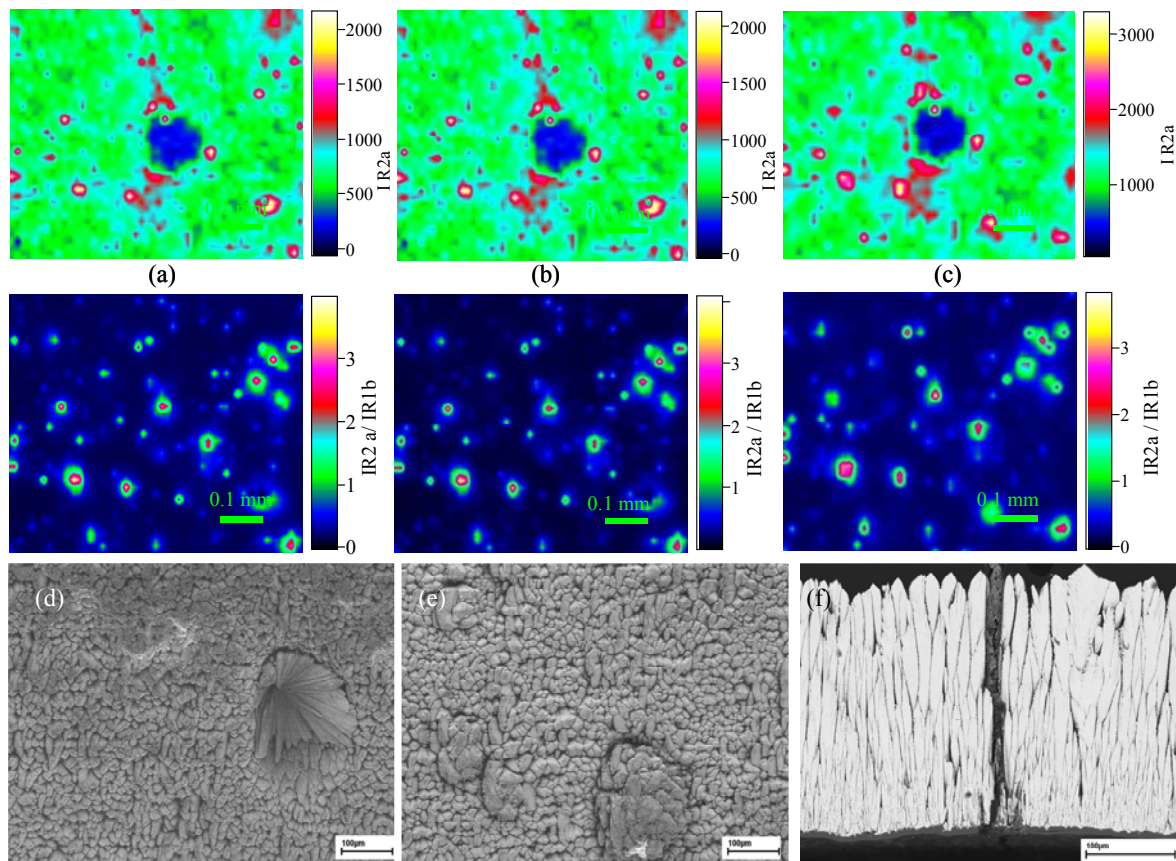


Figura 127. a-b-c) Análisis del lote HLW 1 por medio de RFS en mapas en superficie (a diferentes tiempos de oxidación) y **d-e)** Imágenes SEM de la superficie de la muestra **f)** Imágenes SEM en sección transversal tras 512 horas de exposición a 1100°C.

7.3 ANÁLISIS DE ÁLABES DE TURBINA

7.3.1 LOTE JPT

El álabe de turbina correspondiente al lote JPT (figura 27c) está formado por un monocristal base níquel (Inconel 738), detectando, por medio de análisis SEM-EDX, precipitados de compuestos intermetálicos abundantes en titanio, molibdeno y tántalo localizados en la intercara del sustrato-BC (figura 128a), donde se observa una acumulación de porosidad y oquedades. Como en anteriores lotes, se deposita una capa de NiCrCoAlRe de 200 μm de espesor y morfología irregular por medio de la proyección térmica por plasma en aire sobre el sustrato. Se observa la coexistencia de diferentes fases, cierta porosidad y una particular distribución de partículas de alto contenido en titanio (en el medio del

BC) y renio (fase- α , cercana a la intercara TGO). Entre el BC y el recubrimiento de $\text{ZrO}_2\text{-7\%Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) de unos 150 μm de espesor (EB-PVD), se observa la presencia de una fina capa TGO, de espesor irregular (0,5-1,2 μm) revelando la presencia, en la parte externa, de estructuras tipo lámina asociadas a la fase metaestable de la alúmina (flechas rojas figura 128b).

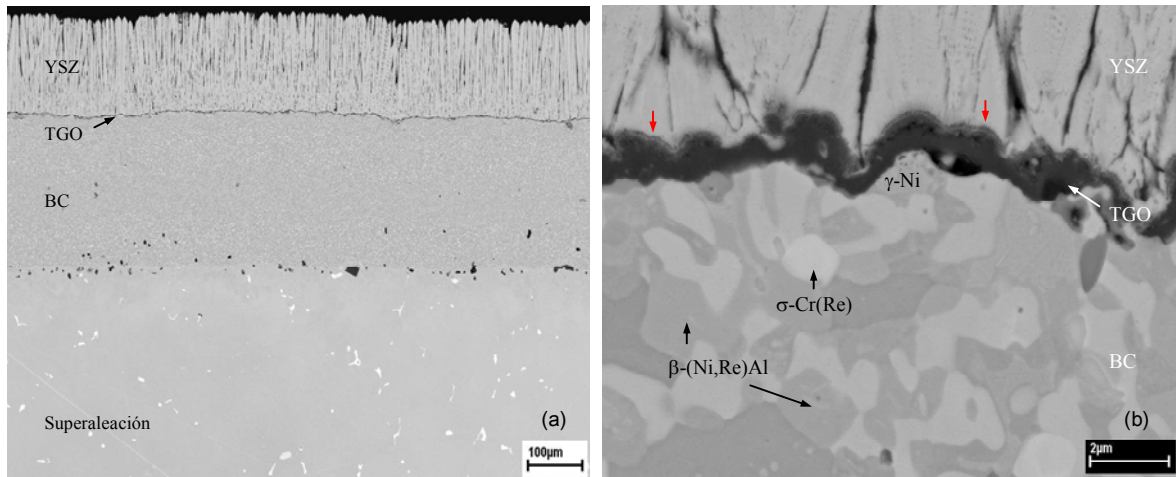


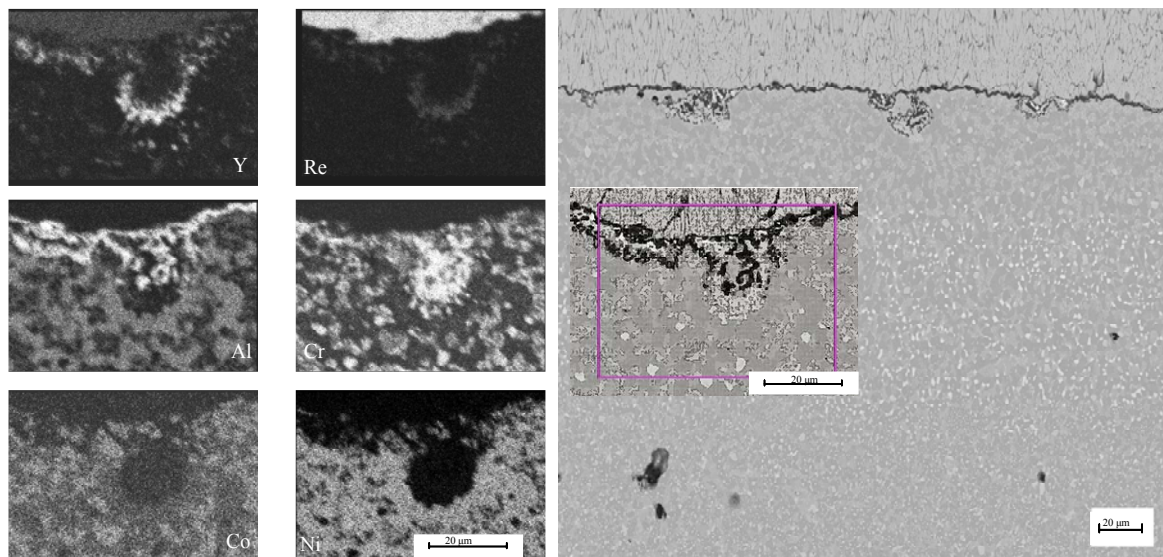
Figura 128. a) Imágenes SEM de la cara convexa de la sección transversal inicial del lote JPT **b)** Análisis EDX de la composición del BC y capa TGO, donde observa la presencia masiva en la capa TGO de estructuras tipo lámina asociadas a la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la tabla 17, se muestra la composición de cada parte del material inicial, realizando análisis puntuales en el BC para identificar cada fase, y el análisis de áreas ($100\ \mu\text{m}^2$) de distinta distribución y composición (las fases X e Y, son de alto o nulo contenido en renio, respectivamente). A diferencia de anteriores lotes, se observa una capa TGO de ondulación mínima y oxidación interna indicando una preparación superficial deficiente del BC para la deposición del recubrimiento térmico. En la figura 129, se muestra la sección transversal del lote inicial, donde se observa la presencia de grandes partículas intermetálicas, hasta una profundidad de 20 μm , compuestas por Ni, Cr, Re e Y, detectando una mayor proporción en la cara cóncava que en la convexa.

Los experimentos de oxidación cíclica se realizaron en el rango de temperaturas comprendidos entre 1000°C en condiciones de oxidación cíclica (ciclos de 120/15 min), a 1100°C en condiciones de oxidación intermitente (ciclos de 8 y 24 horas y, 1200°C (ciclos de 1 hora) en corriente de aire.

Tabla 17. Análisis EDX de la composición (% en peso) del BC del lote JPT de partida.

ZONA ANALIZADA		COMPOSICION (% en peso)									
		Ni	Co	Cr	Al	Y	Re	Ti	Mo	Ta	W
		CONCAVA									
SUSTRATO		59	12,3	16,8	3			3,1	1,2	1	3
BC	20 μm desde TGO	54	12	21	9,6	1	2,3				
	100 μm desde TGO	54	11,6	20,7	10,7	0	2,9				
	200 μm desde TGO	51,1	11,6	23,6	10,1	0,5	3				
$\gamma\text{-Ni}$		57,8	8,9	23,8	7,7	0	1,7				
$\beta\text{-NiAl}$		66	8,6	7,2	17,4	0	0				
$\alpha\text{-Cr(Re)}$		8	3,2	67	0,7	0	20,6				
$\sigma\text{-CoCr}$		29,3	21	44	2,1	0	3,5				
X		15,2	14,9	44,3	0,7	0,6	24,2				
Y		69	11,6	10,1	9,3	0	0				
		CONVEXA									
BC	20 μm desde TGO	53,8	12,1	21	10,3	0	2,7				
	100 μm desde TGO	54,1	12,1	19,8	10,7	0,5	2,9				
	200 μm desde TGO	52,3	10,9	21,5	10,3	0,8	4				
$\gamma\text{-Ni}$		55	8,9	23,2	7	0	1,5				
$\beta\text{-NiAl}$		65,3	8,3	8,5	17,2	0,3	0,4				
$\alpha\text{-Cr(Re)}$		5,2	2,7	70,5	0,2	0	21,4				
$\sigma\text{-CoCr}$		17,2	23,7	55,1	1		3				
Y		71,8	10,3	8,09	9,89						

**Figura 129. a)** Mapa EDX de la composición y distribución del BC y capa TGO en la sección transversal del lote JPT de partida (cara cóncava), analizando la acumulación localizada de compuestos intermetálicos.

La oxidación a 1200°C resultó importante para el análisis de la integridad de las muestras, ya que proporcionó indicaciones extrapolables a temperaturas inferiores, pero fue desestimada para los estudios posteriores de análisis de la capa TGO por RFS debido al fallo prematuro de las muestra. El comportamiento irregular de las muestras frente a la exposición a temperatura elevada, está condicionado por la posición inicial de las muestras en el álabe de turbina, debido a la distinta curvatura de la muestra inicial (figura 27c).

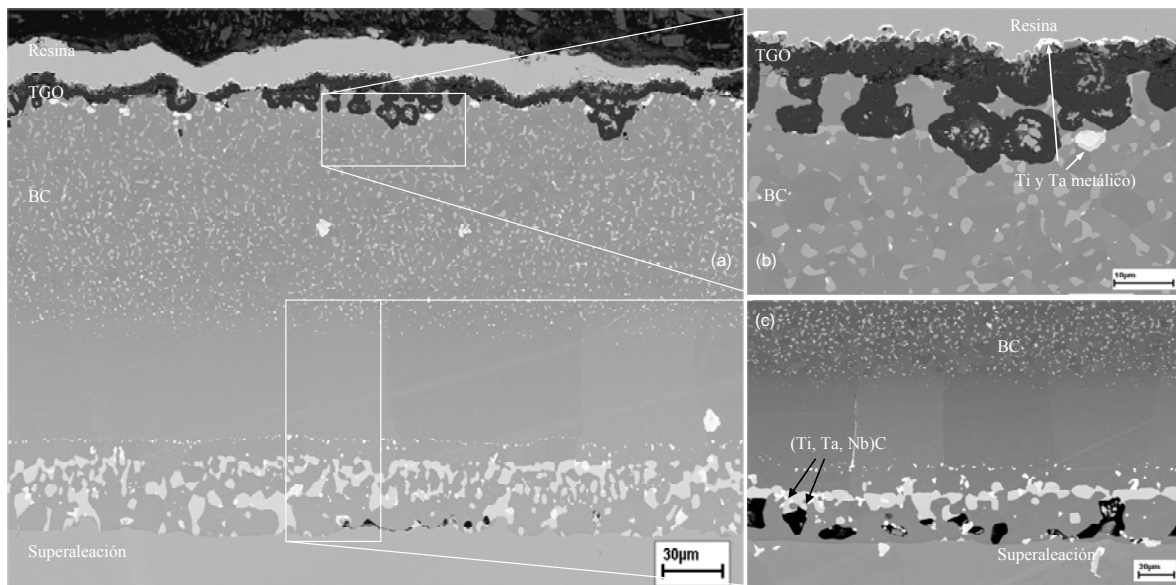


Figura 130. a) Imágenes SEM-EDX de la cara convexa de la sección transversal inicial de la muestra JPT 9 mostrando las intercaras del sistema. **b)** Análisis EDX de la capa TGO donde el recubrimiento térmico se ha desprendido y se observa una cantidad elevada de elementos metálicos. **c)** Intercara monocristal-BC con una elevada acumulación de elementos metálicos formando prácticamente una capa.

A 1200°C, se eligieron siete muestras para oxidarlas durante una hora, observando que, tras el primer ciclo, tan sólo dos muestras resultaron intactas en ambas caras, y el resto resultan dañadas en ambas caras o solamente en la cara convexa. La máxima duración de los experimentos a esta temperatura reflejó un tiempo total de ocho horas en tres ciclos: el primero de una hora, el segundo de tres horas y un tercero de cuatro horas. En la figura 130a, se observa la sección transversal de una muestra tras una hora de oxidación, observando la mayoría de la capa TGO (alrededor de 8 µm) adherida al BC (figura 130b) y detectando alta

cantidad de compuestos intermetálicos de Ti, Ta, W, y Nb en la parte inferior y superior de la capa TGO, así como espinelas del tipo $(\text{Co,Ni})(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ y porosidad notable. Estos elementos han difundido en parte del BC, donde han desaparecido la mayoría de las fases presentes en la tabla 17 y del sustrato, observando en la intercara BC-sustrato la acumulación de gran cantidad de carburos tipo Ti, Ta y Nb, figura 130c.

La capa desprendida del lote JPT 9 (figuras 131 y 132, intercara BC-YSZ) se analizó por medio de XRD (patrones JCPDS-ICDD), y se detectó que el mayor componente es la capa YSZ, aunque también se identificaron las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, una mezcla entre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, pequeñas partículas aisladas de óxido $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ y la presencia débil de líneas provenientes de una espinela con un parámetro de red del tipo NiCo_2O_4 .

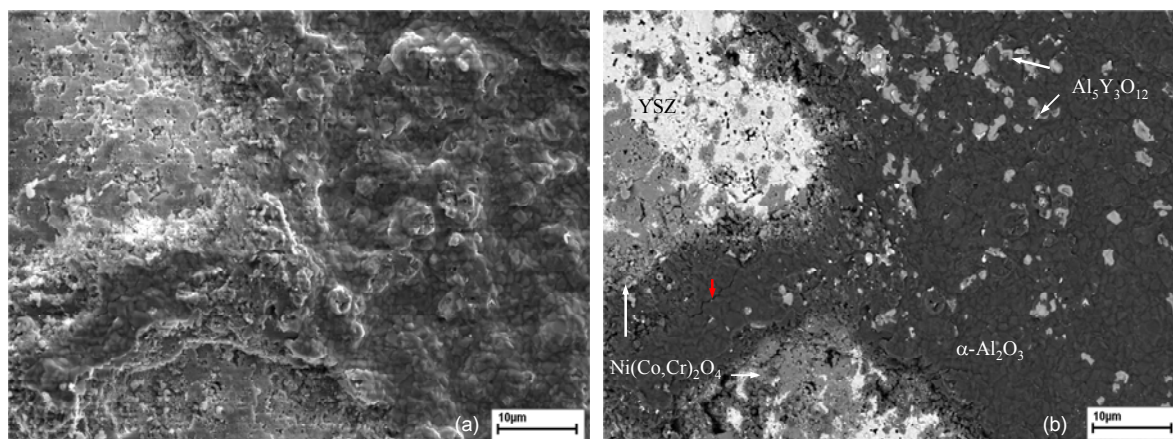


Figura 131. a) Imagen SEM y **b)** análisis EDX de la capa desprendida del lote JPT 9 proveniente de la intercara BC-YSZ. Se define la capa YSZ, la capa TGO ondulada y agrietada parcialmente (flecha roja), junto con inclusiones de $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Ni}(\text{Co,Cr})_2\text{O}_4$. También se observa la capa áreas de YSZ.

Por medio del análisis SEM-EDX, se analizó la morfología y composición de la cara desprendida del sustrato (figuras 131 y 132). Los resultados indicaron una presencia exclusiva de fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y posible mezcla entre las fases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$, mientras que en otras zonas se detecta la posibilidad de una gran cantidad de espinela del tipo $\text{Ni}(\text{Co,Cr})_2\text{O}_4$ y $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (en forma de). En la figura 132, la morfología de la capa TGO es porosa e irregular, con inclusiones de

partículas metálicas de molibdeno y titanio, provenientes del sustrato por difusión. El BC muestra una orientación aleatoria de los granos junto a partículas aisladas de la fase α -Cr(Re).

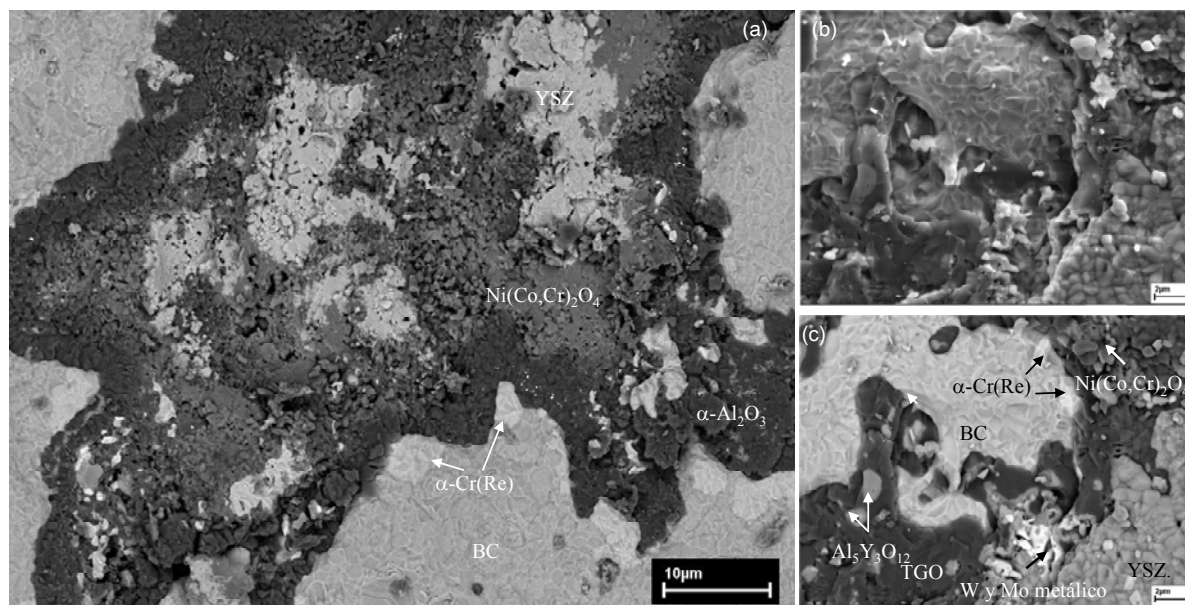


Figura 132. a-b-c) Análisis SEM-EDX de la superficie de la muestra JPT 9: grandes áreas del BC junto a otras formadas por una mezcla de capa TGO, YSZ y diferentes óxidos tipo espinelas.

Por medio de la técnica RFS, se intentó identificar una mezcla de espinelas base níquel o cobalto, detectándose la presencia de picos Raman entre las regiones espectrales situadas a $15600\text{-}15000\text{ cm}^{-1}$, aunque no pudieron ser identificados por la ausencia de estándares. Además, el espectro de fluorescencia de la alúmina muestra una presencia exclusiva de líneas R y satélites de la fase estable alfa alúmina. El análisis de la capa TGO adherida al recubrimiento desprendido o en las muestras dañadas presenta la parejas de líneas R de resolución elevada y ajustadas a los parámetros de ajuste de picos de la tabla 8, mostrando un salto de frecuencia prácticamente inexistente

Los experimentos de oxidación intermitente a 1100°C en aire, resumidos en la figura 133, consiguen una mayor durabilidad que las muestras a 1200°C , donde la máxima integridad de una muestra llegó hasta 320 horas, en ciclos de 24 y 48 horas. Aunque se observa heterogeneidad en los resultados en función del tipo de

ciclos, la duración media de la muestra se sitúa alrededor de 200 horas de oxidación intermitente.

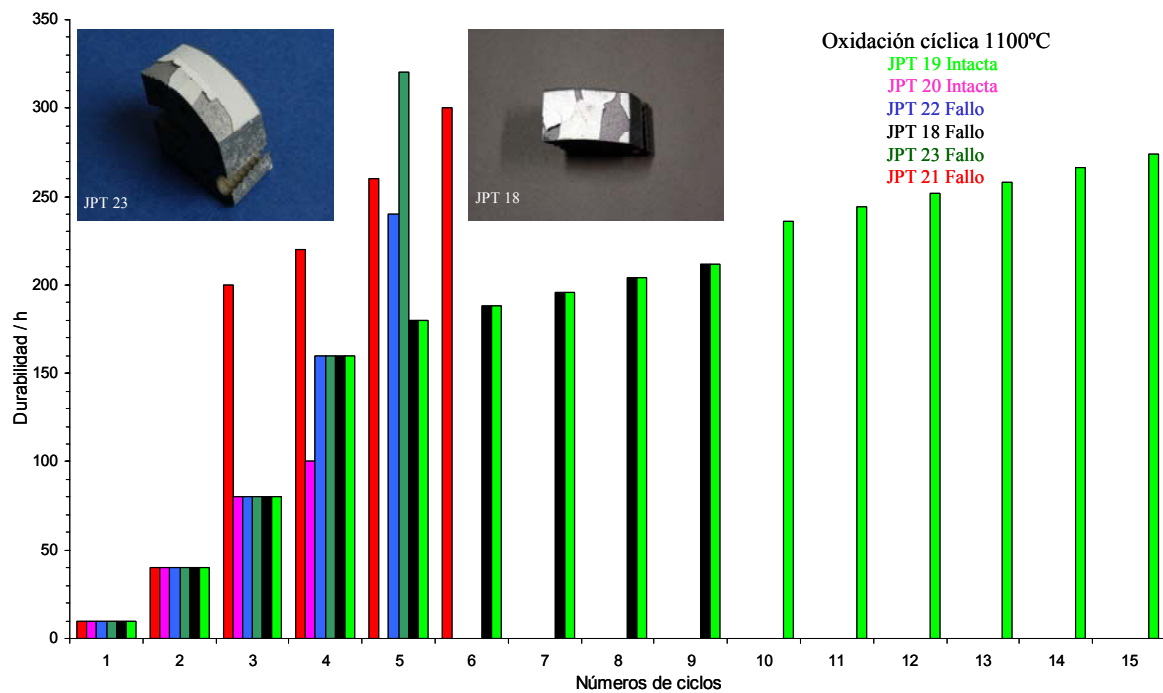


Figura 133. Resumen de los experimentos de oxidación intermitente a 1100°C en aire y ciclos de 8, 24 y 200 horas en el lote JPT.

Tabla 18. Análisis EDX de la composición (% en peso) del BC del lote JPT 20 oxidada cíclicamente a 1100°C durante 80 horas en aire.

ZONA ANALIZADA	COMPOSICION						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Re	Ti
Cara Cóncava							
Zona Reducida del BC	47,2	16,4	29,3	4	0	3,2	
B.C.	54,8	11,6	20	10	0	3,4	0,3
γ -Ni	47	16	29,2	3,8	0	3	
β -NiAl	64,2	8,8	11,2	15,8	0	0	
α -Cr(Re)	5,6	2,6	71,2	0	0	20,5	
σ -Co Cr	5,9	2,4	70,5	0,15	0	21	
Cara Convexa							
Zona Reducida del BC	48,6	15,7	29,1	4		2,6	
B.C.	55,7	11,5	19,5	9,8	0	2,7	0,6
γ -Ni	48,5	15,6	28,8	3,8	0	2,8	
β -NiAl	65,8	8,3	10,3	16,5	0	0	
α -Cr(Re)	5,8	2,5	70	0	0	22	
σ -Co Cr	6,1	3	72	0,1	0	19	

La muestra JPT 20, fue sacrificada arbitrariamente (80 horas en cuatro ciclos) para analizarla por medio de SEM-EDX, mostrando los resultados en la tabla 18 y figura 134. Se observa que no existe ninguna diferencia relevante entre ambas caras, resaltando la presencia de titanio y renio en la zona reducida del BC (intercara TGO) y, analizando cada fase en particular en áreas de $50 \mu\text{m}^2$ (zona reducida del BC y zona media del BC).

La microestructura del BC se presenta análoga al análisis de la muestra de partida, una presencia de oxidación interna con gran cantidad elementos intermetálicos (Y, Cr, y Re principalmente) con gran cantidad de fase- α en la zona reducida y debajo de la capa TGO (figura 134b). En la imagen SEM de alta resolución, se observan grietas en la intercara TGO-BC (flecha roja figura 134a), además de presencia de espinelas tipo $\text{Ni}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ en la intercara TGO-YSZ. En las muestras analizadas en la sección transversal, se observa que la capa TGO se ha desprendido mayoritariamente junto a la capa YSZ, implicando una alta presencia de compuestos intermetálicos en las zonas adheridas al BC, donde las grietas se desarrollan con mayor facilidad.

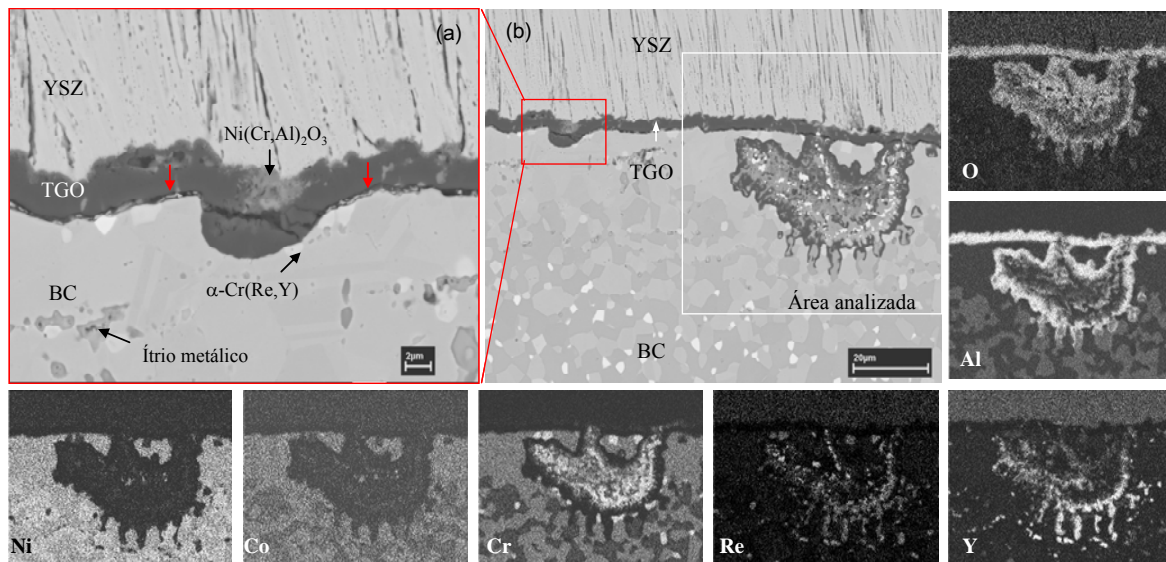


Figura 134. a) Imágenes SEM y **b)** mapa de análisis EDX de la composición de las fases de BC y capa TGO de la sección transversal de la muestra JPT 20, oxidada a 1100°C durante 80 h en aire. La muestra estaba intacta, observando una alta concentración de compuestos intermetálicos y espinelas en la capa TGO.

A temperatura de 1000°C, el tratamiento de oxidación cíclica (120 / 15min) presenta la mayor durabilidad de las muestras, resultando intactas a 400 y 800 horas de oxidación (en ambas caras) y finalizando los experimentos antes de observar algún tipo de daño en la muestra, para el análisis de las tensiones residuales y el estado de las intercaras sustrato-BC-TGO. En el análisis de la sección transversal (figura 135, 400 horas) se observa una alta difusión de partículas de fase- α hacia la parte externa del BC (figura 135b), observando una morfología de la intercara BC-TGO con las típicas inclusiones intermetálicas (figura 135a). La capa TGO muestra un espesor aproximado de 5 μm , junto a una morfología corrugada más que ondulada, no observada en anteriores lotes. Se observa la presencia en la parte externa de la capa TGO de espinelas de los elementos presentes en el BC y pequeñas inclusiones, seguramente, de espinelas tipo $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ (figura 135b).

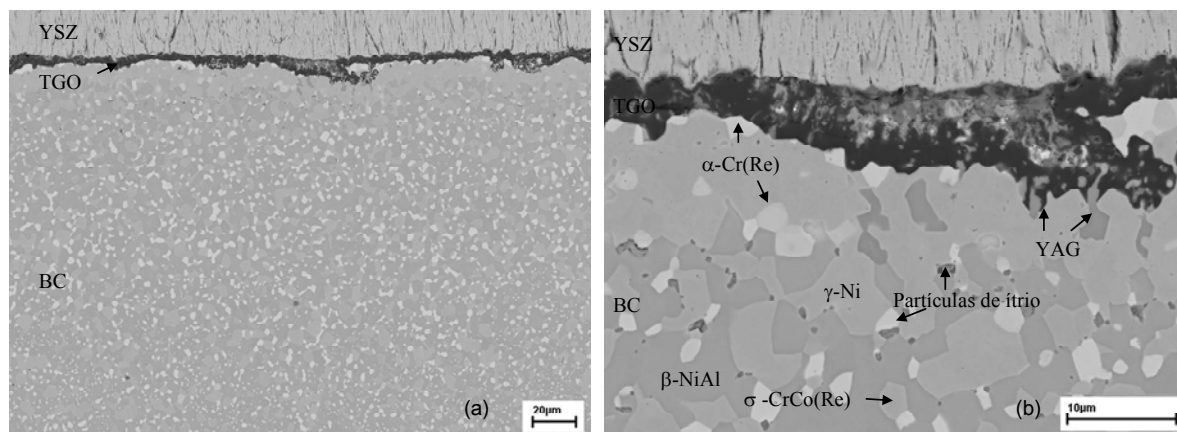


Figura 135. a) Imagen SEM de la composición de las fases del BC y de las intercaras TGO-YSZ de la muestra JPT 25, en condiciones de oxidación cíclica (120/15min) a 1000°C durante 400 h en aire. **b)** Imagen SEM de la composición de la capa TGO fases del BC y zona reducida del BC.

El análisis de las tensiones residuales obtenidas de la medida de la capa TGO a través del recubrimiento térmico se muestra en la figura 136, en el rango de temperaturas entre 1000°-1200°C. El valor de la tensión residual media experimental del lote JPT de partida muestra un valor de -1,8 GPa (indicado en la figura 136a-b), valor obtenido a partir del salto en frecuencia de la pareja de líneas R de fluorescencia que surgen del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Igualmente, se detectó la presencia de la doble pareja de líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En principio, las líneas R de la fase estable de la alúmina, muestran los parámetros de ajuste de picos en rango, de alta intensidad y resolución, decreciendo los valores como en anteriores lotes según aumenta el número de ciclos de oxidación. El comportamiento en los primeros ciclos de oxidación parece ser homogéneo en altas temperaturas (1100°-1200°C). La transformación de fase metaestable en estable se completa rápidamente, provocando que a menor temperatura sea imposible de analizar hasta pasadas 400 horas, donde obviamente tampoco se observó presencia de fase metaestable.

El comportamiento observado en este lote sigue un valor inicial de tensión residual bajo compresión creciente en todos los rangos de temperatura analizados, aunque existe una tendencia decreciente respecto al valor inicial a 1100°C, figura 136c-d, e incluso independiente del tiempo de oxidación y de la cara analizada.

A 1000°C, figura 136b, después de una oxidación durante 100 horas, el lote JPT 24 se analizó por medio de RFS y se volvió a continuar con el experimento de oxidación, finalizando con la muestra intacta (JPT 24 tiempo total 800 h). El valor de la tensión residual media es ligeramente mayor que el valor inicial (entre -2 y 3 GPa), mostrando los espectros valores acordes con la tabla 8 y con un comportamiento homogéneo, decreciendo el nivel de tensión acumulado en los sucesivos ciclos y en similar proporción en ambas caras. Este comportamiento se puede relacionar con procesos de transformación de fase, debido a una influencia mayor en el tiempo de oxidación en esta temperatura que en superiores. Es importante señalar la ausencia de grandes zonas de alta emisión de fluorescencia o parejas dobles de líneas R de diferente intensidad en este lote

A 1200°C, en la figura 136a se observa que la muestra JPT 9 resultó intacta tan solo tras dos ciclos, con un desprendimiento del recubrimiento en la cara cóncava, mientras que la cara convexa duró un ciclo más. La muestra JPT 12 mostró una mayor durabilidad. Otras cinco muestras resultaron dañadas transcurrido solamente un ciclo de oxidación. Los espectros de fluorescencia de la pareja de líneas R de la fase alfa, muestran parejas dobles de líneas R y espectros fuera del ajuste de picos tras el primer ciclo, incrementando de forma constante el valor de la tensión residual media con el tiempo, hasta unos valores

aproximados de -6 GPa y mostrando la cara cóncava mayores valores que la cara convexa. Se muestra una variación de casi 2 GPa de una muestra a otra en idénticas condiciones, influenciada por una heterogeneidad de la capa TGO observada en anteriores figuras, donde se advierten grandes compuestos intermetálicos en la intercara TGO-BC. Incluso en la misma muestra, se observan diferencias de casi un GPa entre las dos caras. A partir del tercer ciclo, en ambas muestras, es imposible obtener un dato de tensión residual por ajuste de picos automático, con lo que se debe realizar un ajuste manual de cada pareja de líneas R del espectro bimodal obtenido, indicador de altos estados de tensiones locales producido por grietas, inclusiones de espinelas u otros fenómenos.

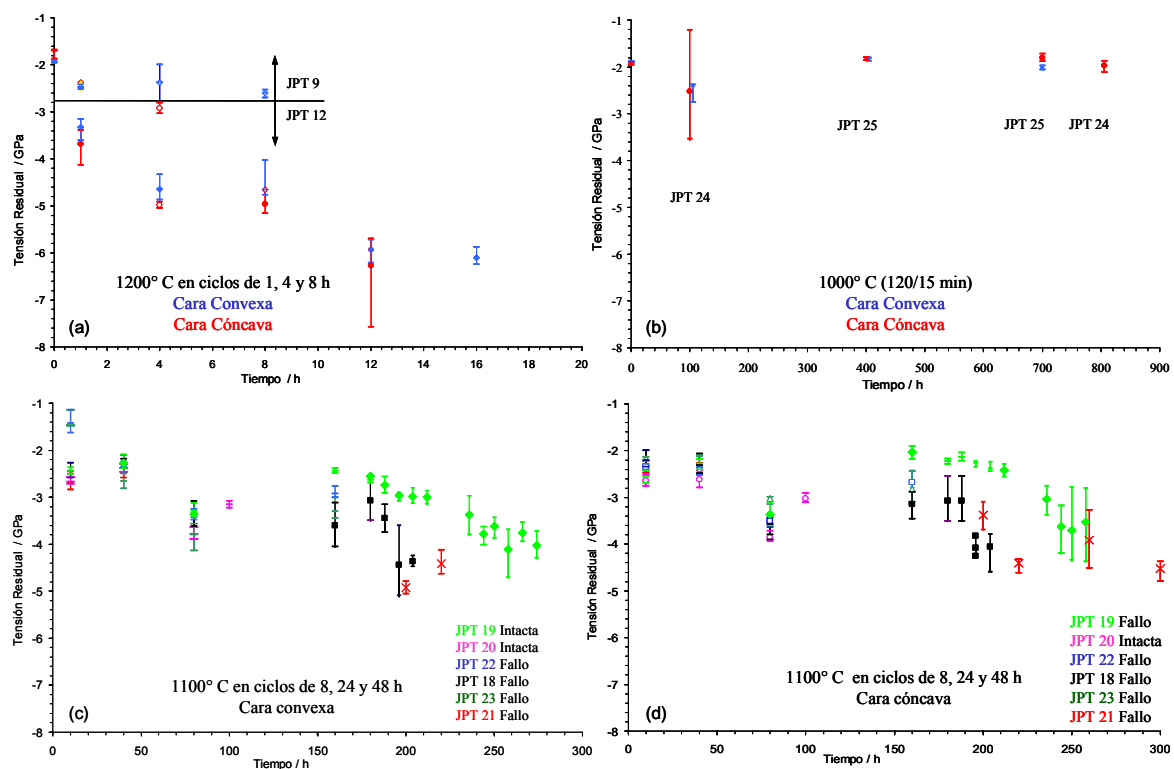


Figura 136. Medidas de tensiones residuales medias en la capa TGO en el lote JPT a temperaturas de **a)** 1200°C oxidación intermitente en ciclos de 1, 4, y 8 horas, **b)** 1000°C oxidación cíclica (120/15 min), **c-d)** 1100°C cara cóncava y convexa bajo oxidación intermitente en ciclos de 8, 24, 48, y 160 h en aire.

A temperaturas de 1100°C, se repite la misma heterogeneidad en los resultados, en función de la irregularidad de la composición de la capa TGO

(varios tipo de espinelas base níquel e ítrio), de las grietas en la intercara TGO-BC y de la posición inicial de la muestra en el lote de partida (álabe de turbina). Debido al fallo prematuro de las muestras en largos ciclos (120 y 48 horas) se programaron ciclos de menor duración para monitorizar la evaluación de las tensiones medias, observando que, en ciclos de mayor duración, la muestra falla antes (alrededor de 200 horas) que durante oxidación en ciclos cortos (8 horas) donde la integridad de la muestra es mayor. Respecto al comportamiento de las diferentes caras de una misma muestra, no se observan importantes diferencias, son más bien un mayor valor en la cara convexa que en la cara cóncava, ya que el valor residual medio en ambas caras incrementa con el tiempo de oxidación (Ej. espesor de capa TGO), situándose alrededor de -5 GPa y resultando el incremento del valor del parámetro FWHM muy superior para analizar automáticamente el ajuste de picos.

En estas condiciones de oxidación, los picos espectrales obtenidos muestran un valor de FWHM extremadamente alto transcurrido cierto periodo de oxidación, indicado en la figura 136c-d por los datos dispersos a mitad del tiempo máximo de exposición a temperatura. En la figura 137e se muestra la evolución de los espectros más representativos de una misma muestra en distintos tiempos de oxidación, observando como el incremento en el valor de FWHM impide realizar un análisis individual de cada espectro. A diferencia de otros lotes, en las muestras analizadas no se encontraron grandes puntos de alta intensidad de transmisión, lo cual concuerda con lo observado en las secciones transversales analizadas, donde no se identificaron canales de alta emisión.

La poca influencia de la ondulación en la intercara TGO-BC puede ser la causa de la ausencia de tales canales de emisión, aunque como se muestra en la figura 137a-b, sí existen pequeños puntos de alta emisión. En estos puntos se reproduce la situación espectral de otros lotes (figura 137c-d), es decir, zonas de alta emisión de intensidad muestran un menor salto de frecuencia que otras zonas cercanas, revelando espectros bimodales de parejas dobles de líneas R.

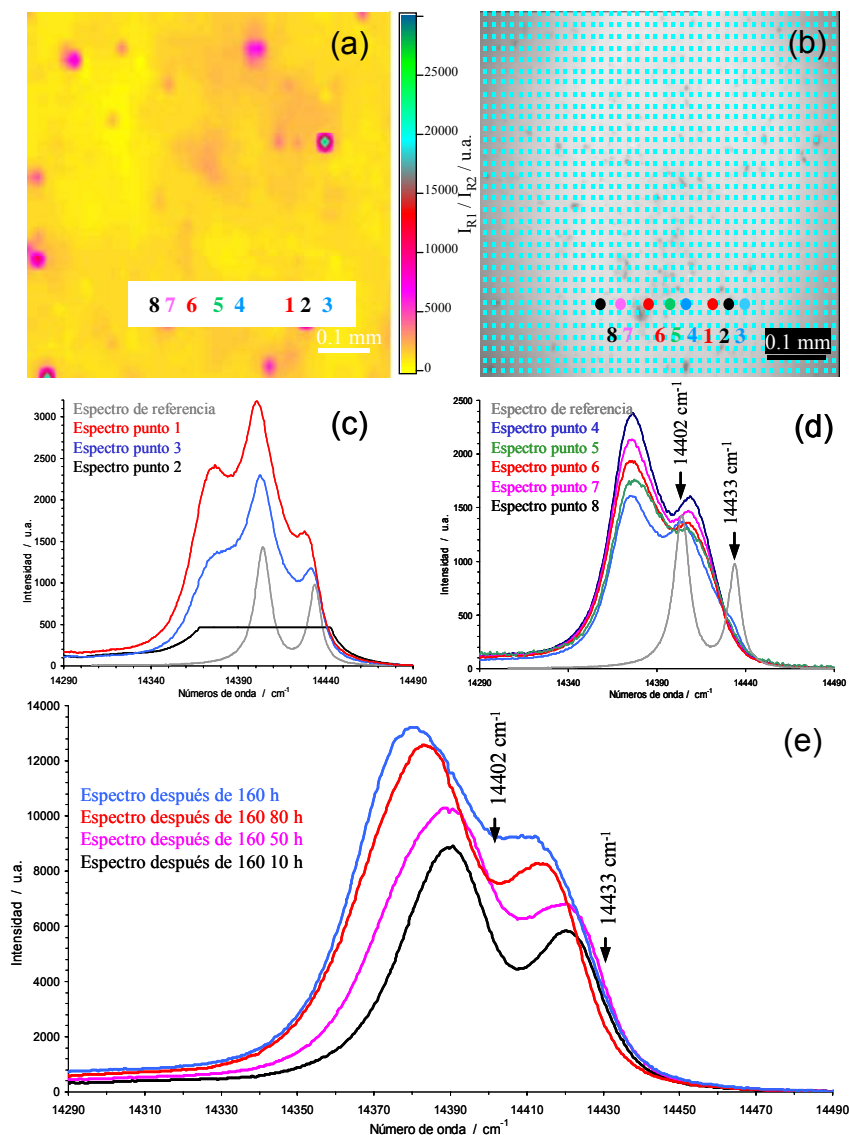


Figura 137. **a** Mapa de intensidad RFS, **b**) imagen óptica del área analizada, **c-d**) análisis espectral de la muestra JPT 21 a través de la superficie durante oxidación cíclica a 1100°C durante 220 h y **e**) evolución de los espectros medios en función del ciclo de oxidación de la muestra JPT 23. En el mapa de intensidad se observa los puntos de alta emisión de intensidad de la pareja de líneas R del ión Cr^{3+} en Al_2O_3 , y los espectros característicos individuales.

7.3.2 LOTE KGS

El álabe de turbina correspondiente al lote KGS (figura 27c), resulta similar al anterior lote JPT donde encontramos un sustrato base níquel sobre el que se deposita un BC del tipo NiCrCoAlRe y, finalmente, se recubre de una capa de ZrO_2 -7% Y_2O_3 , mostrando en detalle la composición química (análisis EDX) del

material de partida en la tabla 19 (ambas caras). Resulta relevante la presencia de tántalo únicamente en el BC (áreas medidas de 50 μm) de la cara convexa y, puntualmente, ítrio y volframio en determinadas fases. En ambas caras se detecta la presencia de fases σ -CoCr(Re), β -NiAl, γ -Ni, α -Cr(Re) y pequeñas partículas blancas en la parte externa e interna del BC, detectando la presencia de ítrio exclusivamente en la fase gamma de la parte externa del BC en la cara convexa. Resulta relevante la alta cantidad de renio hallado en la parte externa del BC, en la fase- α , localizada en la intercara BC-TGO.

Tabla 19. Análisis EDX de la composición (% en peso) del BC del lote de partida.

ZONA ANALIZADA	COMPOSICIÓN									
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Ti	W	Ta	Mo	Re
Sustrato	53	13,9	22,3	4,4		1	2	1,9	0,85	0,7
Cara Cóncava										
B.C.	55	11,8	20,5	10,4						2,25
γ -Ni	47,8	17,2	28	4,2		0,1			0,24	2,5
β -NiAl	64,8	8,3	9,3	17,5		0,1				
α -Cr(Re)	5	2,2	72	0,1		0,2				20
σ -CoCr(Re)	16	13	43	1			0,3			26
Cara Convexa										
B.C.	55	10,9	18,8	10,9	1,1	0		1		2,26
γ -Ni	48,4	13,4	28	4,3	0,4	0	1,6	1,6		2,2
β -NiAl	64,1	7,1	9,4	17	0	0,8	1			
α -Cr(Re)	6,8	2,5	68,5	0	2	0		1		20
σ -CoCr(Re)	30	12	43	2,2						21

A diferencia del lote anterior, la preparación superficial del BC revela una cierta ondulación en la capa TGO, aunque es diferente entre ambas caras (figuras 138 y 139), resultando de mayor radio las ondulaciones de la cara cóncava que la cara convexa. En la figura 138a, se muestra en detalle un análisis de la distribución de fases en el irregular BC, en la cara convexa (idéntica en la cara cóncava), encontrando la distribución de partículas blancas (alto contenido en renio, fase σ -CoCr(Re)) dentro de la fase β -NiAl en el medio del BC (figura 138c) y en la parte externa e interna del BC (figura 138 c y d) en los límites de grano.

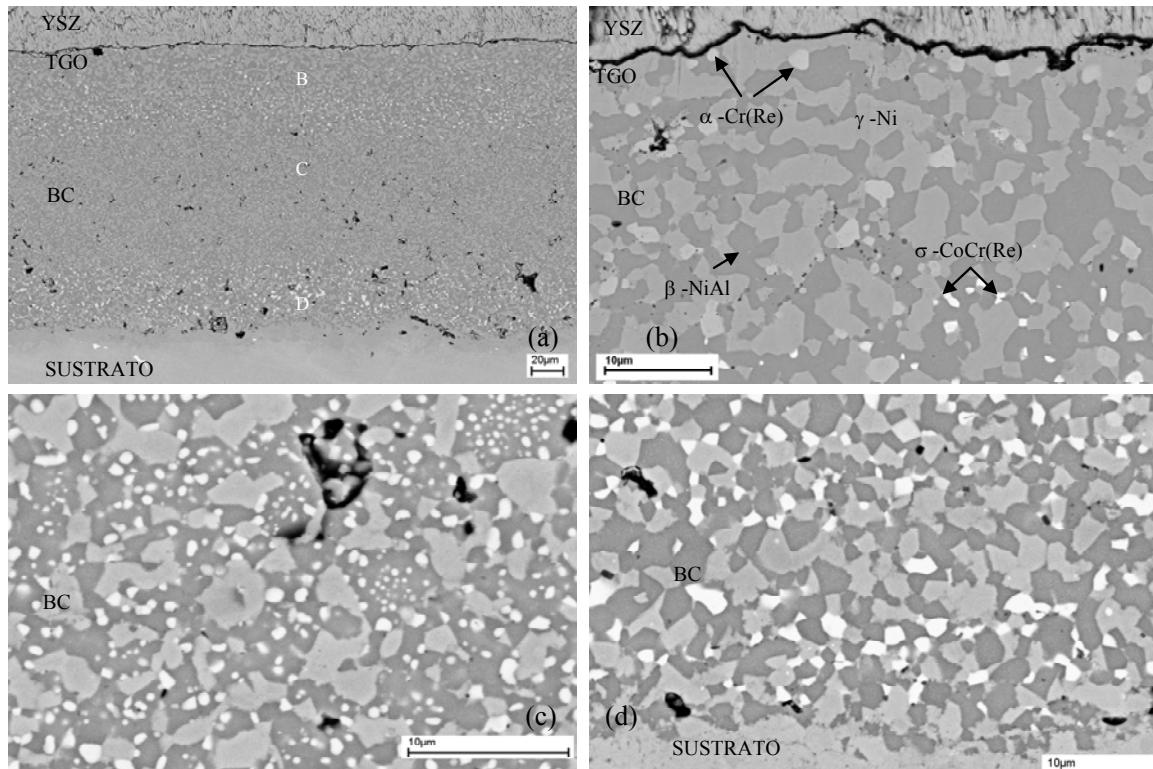


Figura 138. Imágenes SEM y análisis EDX de la composición del BC de la sección transversal inicial del lote KGS (cara convexa): **a)** distribución de fases, **b)** intercara BC-TGO, **c)** parte media del BC y **d)** parte interna del BC o intercara sustrato-BC

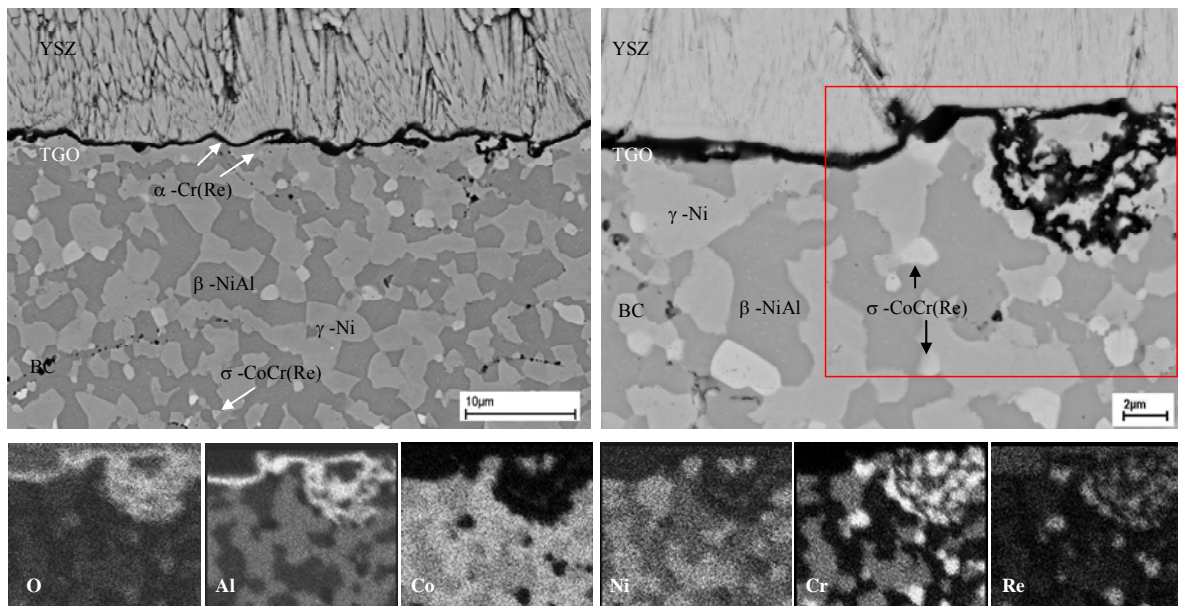


Figura 139. Imágenes SEM y mapa de análisis EDX de la sección transversal inicial del lote KGS (cara cóncava). **a)** Intercara BC-TGO-YSZ **b)** mapa EDX en detalle de la intercara BC-TGO.

En la parte externa del sustrato se observa una cierta cantidad de precipitados intermetálicos de titanio, tántalo y molibdeno, junto a poros y oquedades microscópicas. La capa TGO (figura 139b en detalle) muestra una morfología ondulada e irregular sin presencia evidente de fases metaestables o zonas mixtas del tipo Al_2O_3 -YSZ, de un espesor entre 0,5-1,5 μm . En la figura 139 (cara cóncava), se observa una cierta oxidación interna con presencia mayoritaria de renio y cromo, detectada en mayor grado en la cara cóncava que en la convexa, indicando la diferencia de tratamiento superficial entre ambas caras.

La oxidación cíclica a 1200°C (ciclos de 2 horas) resultó ser significativa para la integridad de las muestras (el recubrimiento quedó totalmente pulverizado) y fue desestimada para estudios posteriores. Los experimentos de oxidación cíclica fueron restringidos a una temperatura de oxidación cíclica intermedia 1100°C (ciclos de 8, 24 y 48 horas, se comprueba visualmente la integridad de la muestra y se realizan medidas de fluorescencia) en corriente de aire.

Tabla 20. Análisis EDX de la composición (% en peso) del BC durante 8 h y 240 h.

ZONA ANALIZADA		COMPOSICIÓN								
		Ni	Co	Cr	Al	Y	Ti	Ta	W	Re
1100°C 8 horas / Cara Convexa	Zona Reducida BC	55,6	12	21,9	10					2,5
	1ª Capa	52,8	12,1	21,6	9,8					3,6
	Parte Media	54,3	11,8	20,6	10,5		0,13			2,6
	2ª Capa	54	12,12	20,1	9,7		0,5			3,8
	X	8,2	5,7	57,6	0,5					28
	β -NiAl	65,4	8,5	10,2	15		0,95			
	γ -Ni	48,9	15,4	27,3	4,2		0,6	0,6	0,8	2,2
	σ -CoCr(Re)	16,1	12,5	42,2	0,6				4,9	23,6
1100°C 8 horas / Cara Cóncava	Zona Reducida BC	52,9	12,4	21,5	9,3	0,9			0,8	2,2
	1ª Capa	54,9	11,9	19,5	10,4					3,2
	Parte Media	54,1	12,4	21,6	9,5					2,4
	2ª Capa	56,2	11,35	18,5	10		0,7	.5		2,8
	σ -CoCr(Re)	16,2	12	43,2	.6					26,4
	X	8,9	5,7	53,6	.9				.9	29,9
	β -NiAl	66,1	9,2	8,8	15,9		.1			
	γ -Ni	48,7	15,6	28,3	3,9			.5		1
	X	.4	42	12,3	15,6			.6	3	26,2
	α -Cr(Re)	5	2,4	72,6	.1				1,6	16,8

En ambas muestras, el recubrimiento de la cara cóncava se desprendió totalmente, figura 140b. La muestra oxidada durante ocho horas fue seleccionada para ser analiza, en sección transversal, como se muestra en la figura 140.

Ambas caras son analizadas (la cara cóncava se desprendió completamente, indicación de una adherencia pobre entre el BC y la intercara TGO-YSZ) por medio de SEM-EDX. Aunque la preparación metalográfica de la muestra fue igual que en otros lotes, resultó evidente la fragilidad extrema en la unión BC-YSZ.

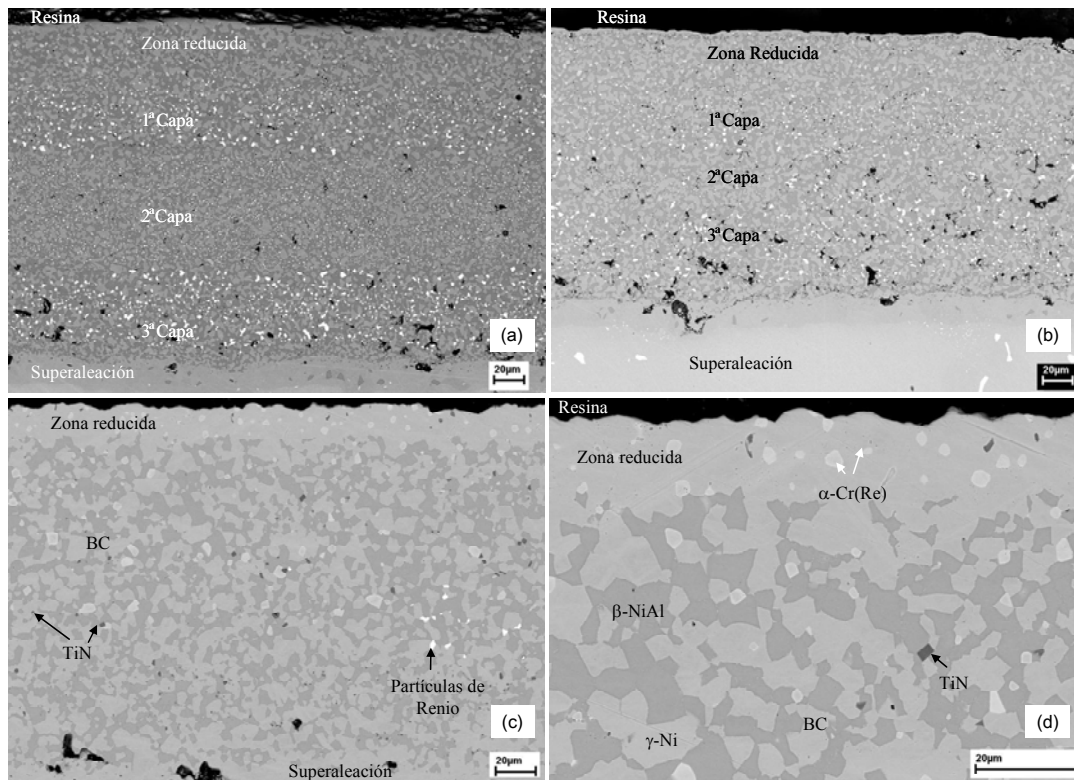


Figura 140. Imágenes SEM de los muestras oxidadas cíclicamente a 1100°C. **(a-b)**: KGS 3 -8 h: (a) cara convexa intacta y (b) cara cóncava desprendida. **(c-d)** KGS 1 -240 h, ambas cara convexa.

En el análisis químico mostrado en la tabla 20, las fases nombradas como “X”, probablemente sean la fase- γ' , aunque existen variaciones notables respecto al contenido de níquel, detectando una alta proporción de renio y elementos metálicos del sustrato (volframio, molibdeno y titanio) en el BC de ambas caras. En las imágenes SEM, se observa una alta acumulación de porosidad y falta de material en las dos caras del BC aunque difieren en la posición, en la cara cóncava la porosidad se sitúa alrededor de la mitad del espesor del BC, mientras que en la cara cóncava se localiza en la parte interna del BC. La muestra oxidada durante 240 horas mostró, en su cara intacta convexa una alta cantidad de TiN de

diferentes tamaños de espesores (probablemente el titanio presente en las partículas blancas).

El análisis por medio de espectroscopía de fluorescencia en el material de partida, figura 141a, muestra una resolución e intensidad de las líneas R de fluorescencia del ión Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ residual, sin indicación de la presencia de fases metaestables de alúmina. Este dato contrasta con lotes anteriores, probablemente debido a una alta densidad del recubrimiento YSZ y un mayor espesor, produciendo una transmisión óptica menor que en anteriores lotes. Los datos experimentales de tensión residual media en el material de partida indican un valor de -2 GPa en la cara convexa, mientras que en la cara cóncava resulta de unos -1,3 GPa.

A diferentes ciclos de oxidación se mantiene la situación respecto a la composición e intensidad de las fases de alúmina, observando una alta proporción de parejas de líneas R bimodales en la cara cóncava, ya que la cara convexa resultó completamente desprendida tras el primer ciclo. A la muestra KGS 1 se le aplicaron ciclos largos de oxidación, mientras que para la muestra KGS 4 se seleccionaron ciclos más cortos, de 8 horas, resultando la primera muestra de un alto valor de tensión residual media (-5 GPa), mientras que la segunda muestra exhibió un valor de alrededor de -3,5 GPa, aumentando paulatinamente hasta una tendencia constante en el valor experimental (-5 GPa).

La selección de los espectros de fluorescencia para obtener los datos experimentales se realizó eliminando los espectros bimodales, concluyendo que los utilizados mostraron un aceptable ajuste de los parámetros de medición de los picos R. La alta proporción de espectros bimodales denota la presencia de grietas o espinelas en la capa TGO, donde un análisis en profundidad de tales espectros mostró hasta tres niveles de tensiones en el mismo espectro: -0,05/-3,36/-5,41 GPa. El fallo expuesto en la muestra KGS 4, es de un desprendimiento de un área de 2 mm^2 en una de las esquinas, apareciendo intacto el resto del recubrimiento, mostrando intensidades similares entre líneas R_{2b} y R_{1a} .

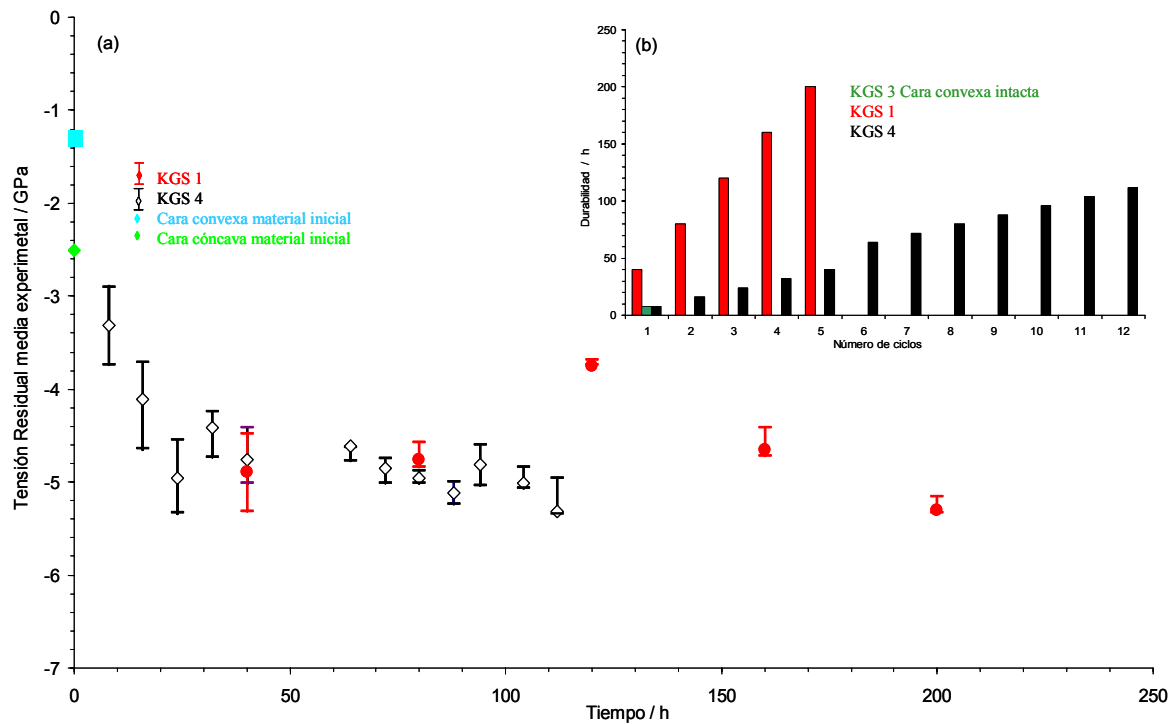


Figura 141. a) Medidas de las tensiones residuales medias en la capa TGO en el lote KGS (cara convexa) a temperatura de 1100°C en aire. **b)** Relación entre el material analizado por RFS, la durabilidad de la muestra y el tipo y localización del fallo.

En la muestra KGS 4, (figura 142), se realizó un análisis en la misma área superficial en cada ciclo de oxidación intermitente realizado. Una vez encontrada un área singular en la superficie de la capa YSZ por medio del microscopio óptico adjunto al espectrómetro, se analizó la misma área por medio de SEM, resultando en un seguimiento de la evolución de los espectros de fluorescencia en la misma área en función del tiempo de oxidación. En la figura 142, se muestran los mapas de intensidad de las líneas R_2 de fluorescencia y la relación de intensidades R_{2b} y R_{1a} de los espectros bimodales, observando la evolución de las áreas de alta emisión de intensidad donde se advierte la presencia de los espectros bimodales. En periodos cortos de oxidación, la diferencia entre las parejas dobles de líneas R se sitúa alrededor de 0,8 GPa (existen más de dos parejas dobles en cada espectro), aunque en largos periodos de oxidación se observan diferencias entre -0,05/-5,41GPa. Se observa como existe un seguimiento de la zona de alta emisión, aunque se perciben ciertas desviaciones debido probablemente a algún error durante la adquisición de los espectros.

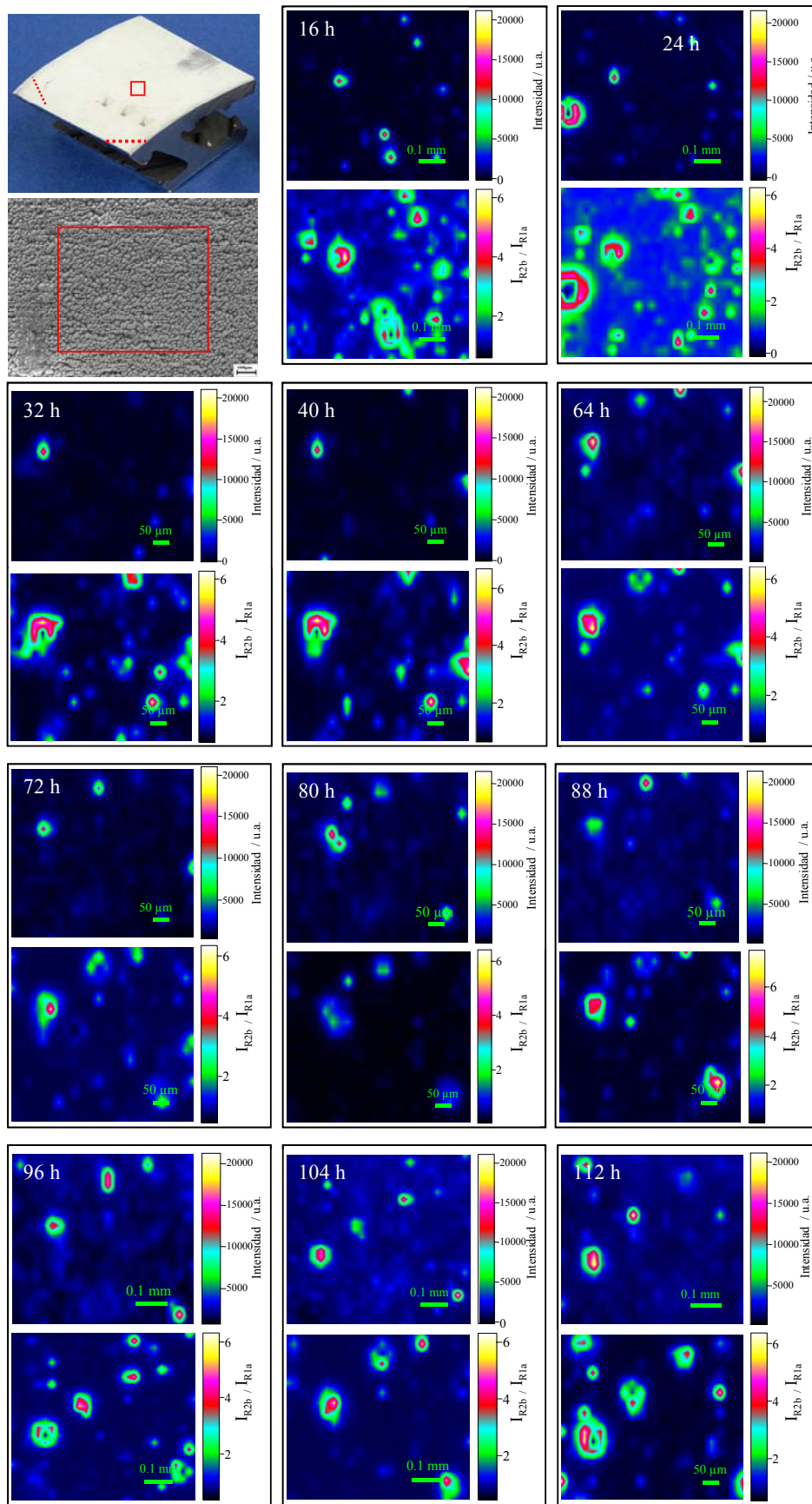


Figura 142. Análisis en modo mapping del mismo punto de la muestra KGS 1 por medio de RFS a través de la superficie de la capa YSZ a diferentes tiempos de oxidación y 1100°C.

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE LAS ALEACIONES FORMADORAS DE ALÚMINA

El propósito de los estudios realizados en esta tesis doctoral, está dirigido hacia la comprensión de la estructura y el análisis global de las capas de alúmina formadas sobre aleaciones MCrAlY, en condiciones de oxidación a elevada temperatura. Interpretar el comportamiento fundamental de determinados sistemas metal-capa de óxido y la posible extrapolación a cualquier aleación formadora de alúmina, debería servir como punto de partida para el análisis y la evaluación “in situ” de los componentes reales en condiciones de servicio. El objetivo fundamental de esta tesis doctoral, es la posibilidad de evaluar y comparar diferentes capas de alúmina, desde el punto de vista del proceso de oxidación y del comportamiento mecánico con similares premisas teóricas.

8.1.1 ALEACIONES FeCrAlY

Se han analizado la nucleación, la formación y el desarrollo de la capa de alúmina formada sobre la superficie de distintas aleaciones FeCrAlY investigadas. Como resultado, se deduce que los puntos críticos de desarrollo preferencial de las fases de la alúmina se presentan en los defectos superficiales del metal, producidos durante el proceso de laminación (figura 58), el proceso de desbastado (figura 73) y alrededor de los óxidos de hierro (figura 83).

Los óxidos de hierro aislados y nucleados en los primeros periodos de oxidación, actúan como posiciones preferenciales para la nucleación, el crecimiento y la elevada estabilidad de las fases metaestables de la alúmina (figuras 67e, 73g y 75a), independientemente de la composición del metal base. Se sabe que la nucleación de este tipo de estructuras de crecimiento rápido y voluminoso implica un consumo mayor de la reserva de aluminio en el metal base, pudiendo producirse, localmente, inestabilidad en la composición del metal.

Los experimentos de oxidación durante periodos de exposición cortos y temperatura entre 800°-1000°C muestran una capa de alúmina formada por una

parte interior de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una parte externa formada por fases precursoras $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La parte externa está formada por estructuras de láminas de densidad menor que la parte interna, donde se observa una coalescencia de los granos de láminas y una mayor densidad. La mayor presencia y estabilidad de las fases metaestables se produce, en mayor medida, en las aleaciones ODS que en la aleación Aluchrom YHf, dando lugar a una distribución regular de estructuras tipo lámina en las primeras y de crecimiento localizado e irregular en la segunda.

El análisis del desarrollo de la capa de alúmina por medio de diferentes técnicas, en el rango de temperatura 800°C - 900°C , confirma el crecimiento por medio de fases metaestables de la alúmina, principalmente $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cuales, desarrollan la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del tiempo de oxidación y la composición de la aleación. La forma, distribución y cantidad de fase metaestable resulta homogénea en las aleaciones ODS y heterogénea en el caso de la aleación Aluchrom YHf, influyendo de distinta forma en los valores de K_p .

Inicialmente, la capa de óxido está formada por la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todas las muestras analizadas, excepto en la aleación PM 2Hf, que muestra gran cantidad de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ desde los primeros periodos de oxidación. Cuanto mayor es el periodo de exposición a elevada temperatura mayor es la ganancia de masa y, la capa de alúmina se desarrollará por medio de fases $\theta/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en diferente proporción, según la composición de la aleación y el área analizada en caso de Aluchrom YHf. En esta última aleación se observa una mayor proporción de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ frente a la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, situándose en el extremo opuesto la aleación PM 2Hf como la de mayor contenido en la fase precursora de la alúmina.

En la figura 143, los datos experimentales obtenidos de la ganancia de masa frente al tiempo, se muestran en función del valor instantáneo de K_p , en el rango de temperaturas comprendido entre 900°C - 1200°C . El valor de K_p instantáneo se representa a 3, 10 y 70 horas. Se han introducido valores adicionales para la aleación Aluchrom YHf a 900°C y 1200°C y, tan sólo en la aleación PM 2000, a 1200°C . Principalmente, las diferencias de un orden de magnitud entre distintos valores de una misma aleación en función del tiempo de oxidación, determinan la influencia de las fases metaestables en el crecimiento de la capa de alúmina. La inconsistencia entre los valores experimentales es

independiente de la temperatura y de la composición del sustrato, aunque la mayor variación de los valores a baja temperatura se observan en la aleación Aluchrom YHf. La morfología irregular y topografía de la capa de alúmina en esta aleación provoca la desviación de los valores de K_p , muy sensible a la presencia y cantidad de irregularidades superficiales entre probetas. La tendencia que se ha observado es que la ganancia de masa aumenta con la temperatura, aunque en la aleación PM 2Hf y en el rango de temperaturas entre 900°-1000°C, provoca valores anómalos, producidos por la gran cantidad de fase metaestable a 900°C.

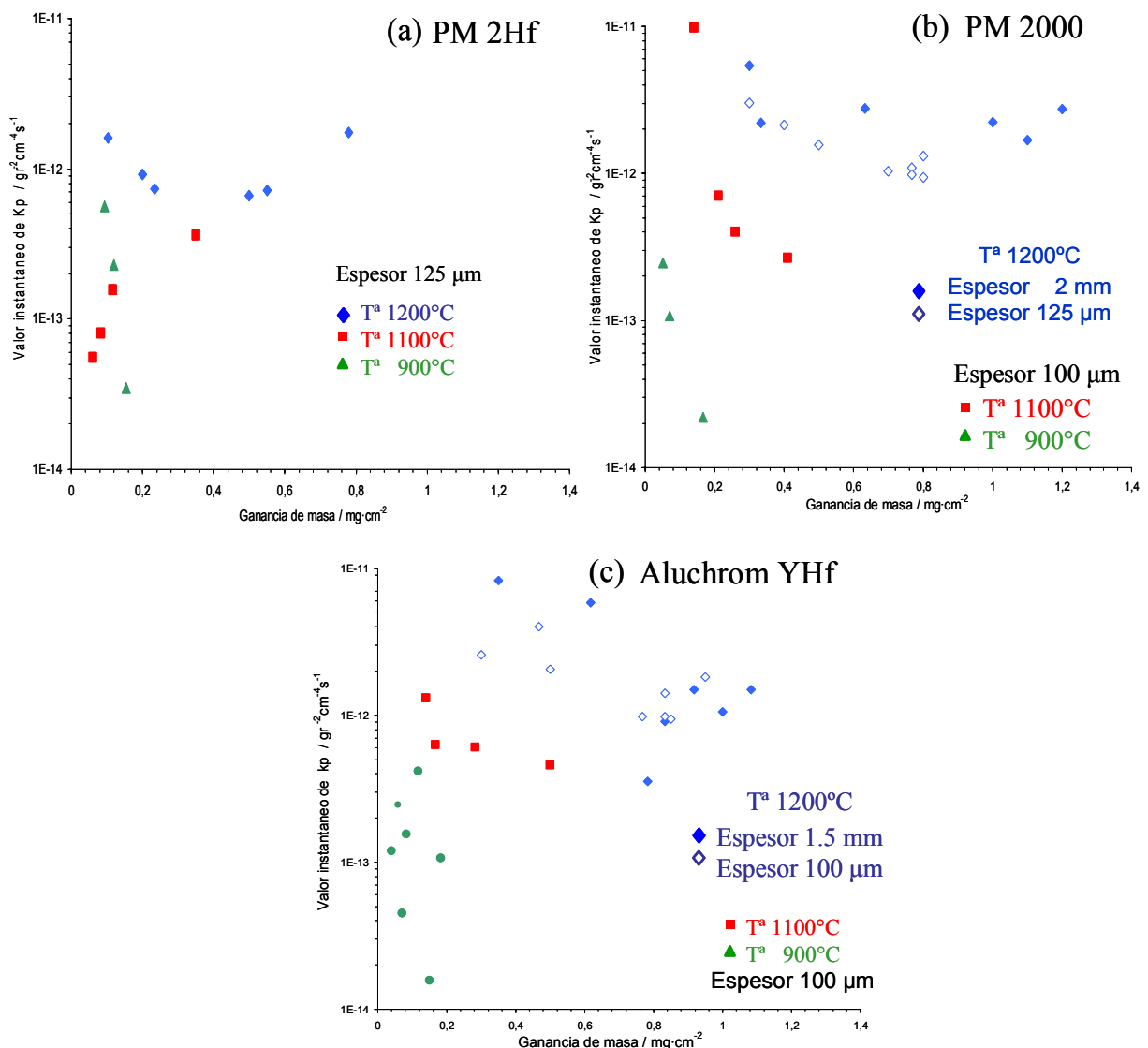


Figura 143. Ganancia de masa frente al valor instantáneo de K_p en el rango de temperaturas comprendida entre 900°-1200°C: **(a)** PM 2Hf; **(b)** PM 2000; **(c)** Aluchrom YHf.

En el rango de temperatura comprendido entre 1000°-1200°C la situación es similar en las tres aleaciones, aunque la dispersión de datos en la aleación Aluchrom YHf a mayor temperatura denota la influencia de la difusión de magnesio en el valor de K_p (figura 143c). La formación de una capa continua de una espinela de magnesio se presenta como la gran diferencia con las aleaciones ODS, donde se localiza la difusión hacia el exterior de elementos como ítrio y titanio. En ambos casos se observa un cambio en el mecanismo de transporte en función del tiempo de oxidación.

Los valores de K_p en la representación de Arrhenius (figura 60) están convertidos en valores instantáneos en la figura 144. En las gráficas se representan tres valores de K_p para cada muestra y rango de temperatura, en función del tiempo de exposición (arbitrariamente 3, 10 y 72 horas), mostrando la sensibilidad del valor a cambios en la cinética de oxidación y un cambio en los mecanismos de transporte en las tres aleaciones, principalmente a 900°C.

Los altos valores de K_p , a cortos periodos de oxidación, decrecen en función del tiempo de oxidación, siendo importantes en el caso de Aluchrom YHf (figura 144c), donde la pendiente de la recta (en función del rango de temperaturas) es casi constante y contraria al caso de la aleación PM 2000 (figura 144a). Se observa un salto notable en los valores de K_p frente al tiempo para la aleación PM 2Hf (figura 144b), a partir de 10 horas, indicando un efecto del cambio de fase en el mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina, que se produce en menor medida para las otras dos aleaciones.

Según estos valores, la aleación PM 2000 preserva, en mayor medida, un alto contenido de fase θ -Al₂O₃ a 900°C, mientras que a 800°C, es la aleación ODS la que retiene mayor cantidad de esta fase. Después de los primeros periodos de oxidación, en la mayor parte del rango de temperaturas analizado, la razón de oxidación obedece a un tipo de relación Arrhenius (pendiente constante con la temperatura), aunque en las aleaciones ODS, en función del tiempo y la temperatura (figura 144), se observa una desviación a baja y a alta temperatura (PM 2000), y en la aleación Aluchrom YHf se desvía ligeramente a 800°C.

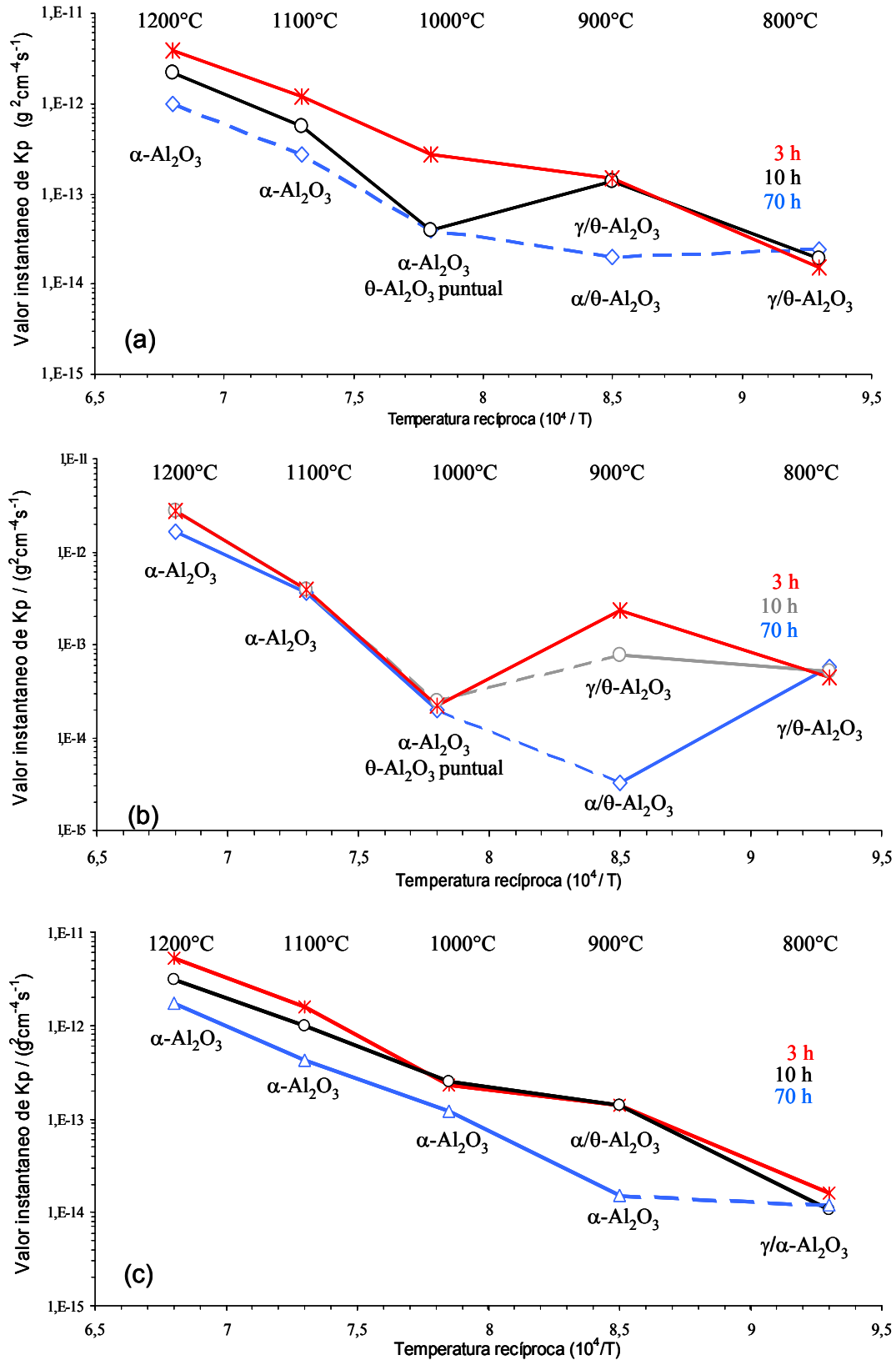


Figura 144. Representación de Arrhenius de los valores instantáneos de K_p función de la temperatura, aleación y tiempo de oxidación: (a) PM 2000; (b) PM 2Hf; (c) Aluchrom YHf.

La razón de la desviación en los valores de K_p se explica por la formación de la capa de alúmina por medio de fases metaestables, mientras que la menor desviación observada en los valores de K_p a mayor temperatura estaría conectada con la difusión hacia el exterior de elementos del tipo ítrio y titanio y, en caso de la aleación Aluchrom YHf, el magnesio. Las diferencias observadas se entienden por la variación de composición de los lotes estudiados. La presencia de elementos reactivos y su proporción resultan críticos para la composición, la morfología y las propiedades termo-mecánicas de la capa de alúmina desarrollada sobre la superficie del metal a elevada temperatura.

La observación morfológica de la estructuras analizadas en la capa de alúmina muestra una estructura laminar asociada a la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, una estructura granular alargada asociada a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una estructura de granos regulares equiaxiales identificadas como fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, directamente asociadas a la velocidad de formación (figuras 67, 69 y 71). La formación de la fase estable alúmina alfa está asociada al aumento de la densidad de la capa de alúmina, disminuyendo tanto la difusión de oxígeno hacia la superficie del metal como el tamaño de grano de las distintas fases presentes.

La nucleación de óxidos de ítrio en los límites de grano (90) modifican los mecanismos de transporte a través de la capa de alúmina, aunque la difusión de ítrio necesita tiempos más largos que en temperaturas superiores (6). La apariencia superficial de la capa de óxido no puede tenerse en cuenta como indicativo de la mayor o menor presencia de fases de la alúmina ya que la nucleación y la transformación en dicha fase tiene lugar en la parte interna de la capa de óxido, manteniendo en el tiempo la estructura laminar de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tan sólo en la parte externa, aunque sin influencia en el crecimiento de la capa de alúmina (figuras 69g-h y 73g-h). El caso de la aleación PM 2Hf, se describe una superficie formada por una gran cantidad de estructuras asociadas a las fases metaestables, aunque la mayor parte de la capa de alúmina está formada por la fase estable (figura 67b).

Los datos de la gráfica anterior en la aleación Aluchrom YHf (figura 144c) muestran una influencia menor de la fase metaestable $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el crecimiento de la capa de alúmina, dando lugar a una cantidad considerable de fase estable

resultante de una rápida transformación de fase, prácticamente desde la fase inicial $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La presencia de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, resulta de menor influencia al aparecer localizada en determinadas áreas y detectable solamente entre 800°-900°C. En cambio, la aleación PM 2000 muestra una presencia considerable, localizada de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1000°C, e incluso a 1100°C donde se detecta la presencia de estructuras tipo lámina, aunque localizada y de forma puntual. La transformación de la fase $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ parece no producir un cambio sustancial en el valor de Kp, mientras que la transformación final en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ deriva en un decrecimiento fuerte de este valor, alrededor de dos órdenes de magnitud.

El mayor valor de Kp está asociado a la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, conectado a un comportamiento sub-parabólico frente a la oxidación, de menor medida en el caso de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por medio de las pendientes de las curvas de oxidación (figura 60) observamos que la cinética de oxidación varía a 900°C en todas las aleaciones, en función de la proporción inicial de fase metaestable y la transformación en fase estable en el tiempo. A menor temperatura la situación es distinta y se puede relacionar con la composición del sustrato, produciendo notablemente altos los valores de Kp en las aleaciones ODS (y en especial en el caso de PM 2Hf, figura 60c) mientras que a 1000°C, tan solo la aleación PM 2000 (figura 60b) muestra una disminución progresiva a cortos periodos de oxidación, denotando un similar cambio de fase que a 900°C.

Salvando ligeras desviaciones según la composición de la aleación, el comportamiento frente a la oxidación implica un mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina, por medio de la difusión hacia el exterior de cationes y hacia el interior de iones a 900°C y en cortos periodos de oxidación. A 800°C, la situación parece obedecer a una difusión de cationes aluminio hacia el exterior por medio del crecimiento de fases metaestables $\gamma\text{-}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. A largos periodos de oxidación a 900°C y 72 horas, la capa de alúmina exhibe, exclusivamente, una difusión hacia el interior de oxígeno, desarrollándose la capa de alúmina tan sólo por medio de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La diferencia principal en las aleaciones estudiadas, se observa en la composición de la capa de alúmina, mostrando las aleaciones PM 2Hf y PM 2000

un alto contenido de elementos minoritarios como el titanio e ítrio (figura 65a)y, la aleación Aluchrom YHf, un alto contenido de magnesio y zirconio. El magnesio llega a formar una capa en la parte externa de la capa de alúmina (figura 65b), mientras que el zirconio aparece tras largos periodos de oxidación a 1200°C, con un tamaño reducido de unos pocos micrómetros. La difusión de estos elementos desde el metal a la capa de alúmina está asociado al cambio del mecanismo de transporte a través de dicha capa y modificando la cinética de oxidación y, por tanto, el comportamiento de la aleación frente a la oxidación. Quadakkers *et al.* (92) han mostrado como lotes diferentes de la aleación PM 2000 presentaban diferentes comportamientos frente a la oxidación, relacionando este hecho con la formación de carbonitruros.

La cantidad de elementos minoritarios e impurezas presentes en la aleación son críticos para el desarrollo de la capa de alúmina y para mantener la durabilidad de la misma. En el caso de las aleaciones ODS, la difusión de ítrio en la capa de alúmina reduce el transporte de oxígeno de la intercara óxido-gas, al formar óxidos en los límites de grano y en la superficie, reduciendo también la difusión de cationes aluminio. Esta reducción en el aporte de aluminio a la parte externa produce un crecimiento de los granos de fase estable en la intercara metal-óxido (52). El crecimiento inicial de la capa de alúmina está controlado por la difusión hacia el exterior de cationes aluminio, con una cinética de crecimiento de velocidad elevada, desarrollándose estructuras voluminosas tipo laminas.

Al formarse la capa de alúmina se favorece termodinámicamente la difusión de elementos como el ítrio, el cual reduce la difusión del aluminio y por ende, la velocidad de crecimiento al modificar el mecanismo de transporte, controlado por la difusión de oxígeno hacia el interior de la capa de alúmina a través de los límites de grano. Aunque con ligeras diferencias, la capa de alúmina formada sobre la aleación Aluchrom YHf exhibe una alta difusión de magnesio en la parte externa, llegando prácticamente a formar una capa. La mayor cantidad de magnesio a 900°C ha sido encontrada en las áreas localizadas formadas por estructura tipo lámina, relacionando la presencia de elementos minoritarios con la mayor estabilidad de fase metaestable.

La detección cualitativa de fases metaestables y estables se ha realizado en base al análisis de fluorescencia de las líneas R del ión cromo en alúmina,

integrando los resultados de las diferentes técnicas empleadas. En la figura 145, se resume la proporción de las distintas fases que forman la capa de alúmina en función del tiempo de oxidación a 900°C, por medio de la cuantificación de los espectros exclusivos de cada fase (58, 85, 108). La sensibilidad del método espectroscópico, demostrada en capítulos anteriores, debe ser analizada con precaución, aunque la presencia masiva de estructuras laminares en la parte externa de la capa de alúmina no significa que el mecanismo de crecimiento siga una cinética de alto crecimiento.

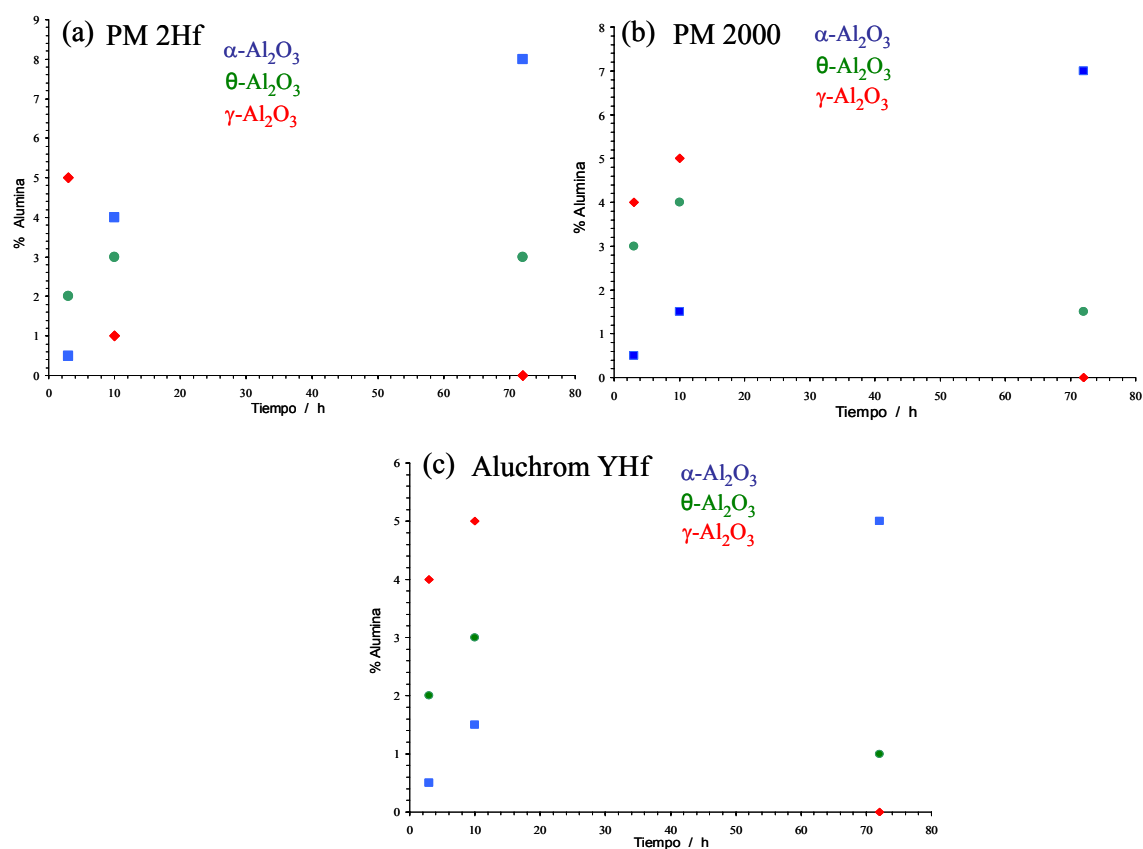


Figura 145. Análisis RFS de la formación y ruta de transformación exhibida en la capa de alúmina formada sobre la superficie del sustrato metálico en función del tiempo de oxidación a 900°C: (a) PM 2000; (b) PM 2Hf; (c) Aluchrom YHf.

El análisis de los espectros de fluorescencia de la capa de alúmina formada sobre la superficie de las aleaciones, en el menor rango de temperaturas estudiado (800°-900°C), muestra una mezcla de distintas fases metaestables, cuya proporción está en función del tiempo de oxidación y de la composición del sustrato. La capa de alúmina formada sobre la aleación Aluchrom YHf manifiesta

una proporción notable de fase estable debido a una mayor extensión en el proceso de transformación de fase metaestable a estable (figura 145). En contraposición, se sitúan las dos aleaciones ODS, cuyos espectros muestran una mezcla de distintas fases metaestables, en proporción mayor que la fase estable de la alúmina. La transformación de fase $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ conlleva un decrecimiento volumétrico por cambio de estructuras, disminuyendo el acceso de oxígeno al interior de la capa de alúmina e influyendo en la cinética de oxidación.

La distribución de fases en la capa de alúmina, señalada en la figura 145, cuantifica la distribución de estas fases en la superficie más representativa de la morfología de la capa de óxido, sin tener en cuenta determinadas áreas localizadas con una proporción distinta de fases, como es el caso de la aleación Aluchrom YHf. El efecto localizado de mayor proporción de fases metaestables en esta aleación supone un aumento puntual del consumo de la reserva de aluminio, además de crear un estado de tensión mayor en la formación de la fase estable. Aunque la medida de tensiones residuales en capas de alúmina tiene un tratamiento más complejo en presencia de mezcla de fases, el análisis de los valores obtenidos en función de la temperatura y el tiempo, se compararán en muestras con presencia multifásica y monofásica.

La diferencia en la frecuencia del salto de la pareja de líneas R del Cr^{+3} en Al_2O_3 de las fases $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ medido en las aleaciones, respecto a la posición de esas líneas de un material policristalino sinterizado en laboratorio, estaría provocado por la diferencia en las distancias $\text{Cr}^{3+}\text{-O}^{2-}$ en la estructura de los cristales (80). Las distintas posiciones de la pareja de líneas R en las fases $\theta\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se debe a la distinta distancia del octaedro Al-O en cada fase, emitiendo la energía desde el mismo estado energético pero a mayor distancia del estado fundamental (alteración también CrO_6) (51, 107). El incremento volumétrico de la coordinación octaédrica Al-O en la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ resulta un 9,7% mayor que en la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (216), donde el crecimiento y desarrollo de varias fases simultáneamente, por medio de nucleación y/o transformación de fase, afecta y condiciona el estado posterior de la capa de alúmina (mientras que entre las fases $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ el valor disminuye alrededor del 8,2%).

Por tanto, la fase que se desarrolla en la parte interior de la capa de alúmina se ve afectada por la variación de volumen asociada a la transformación

de fase y por la nucleación de pequeños óxidos y nuevos granos de alúmina introduciendo una tensión a compresión. En cambio, la parte externa de la capa de alúmina estará, en principio, sin ningún tipo de tensión acumulada (no sin contracciones). El modelo Rhines y Wolf muestra que en una capa de óxido en crecimiento se desarrollan tensiones biaxiales al crecer un nuevo óxido perpendicular a la intercara metal-óxido por difusión, a través de caminos preferenciales de corto recorrido de la capa de óxido, (límites de grano y dislocaciones).

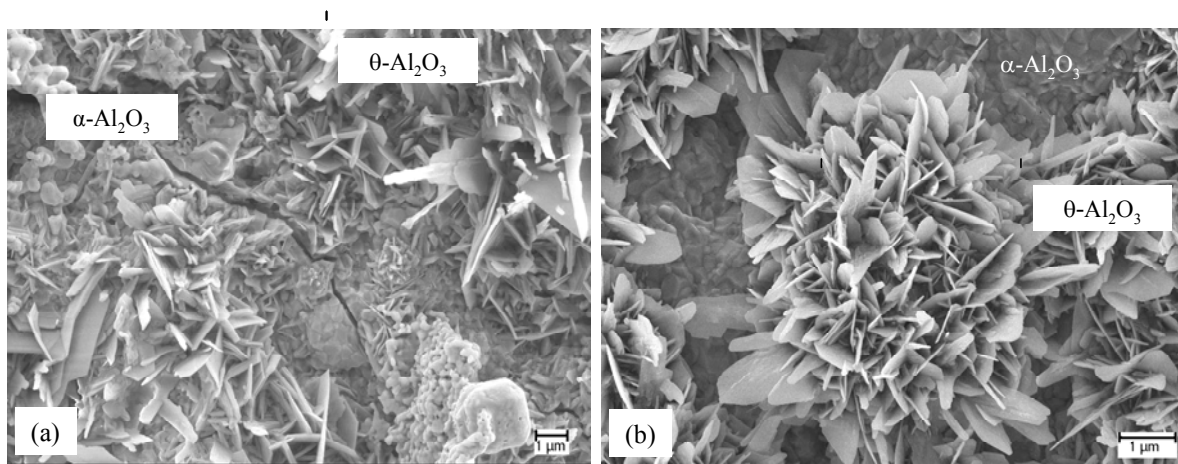


Figura 146. Imágenes de la capa de alúmina desarrollada en la aleación PM 2000 oxidada en Ar-20%O₂: **(a)** 72 h a 1000°C, la capa interna de la capa de alúmina muestra grietas a través de la superficie irregular. **(b)** a 900°C y 72 h, los granos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encuentran en la parte interna de la capa de alúmina, cubiertos por los granos laminares de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El desarrollo inicial de la capa de alúmina, por medio de fases metaestables en rangos de temperaturas donde el crecimiento y la transformación de fases en fase estable es muy rápido, acarrea un cambio volumétrico elevado, produciendo daños en la superficie de la capa de alúmina (figura 146a, área ampliada de la Imagen 75a).

Los valores de Kp, en la aleación PM 2000 a 1000°C, varían notablemente a cortos y largos periodos de oxidación, produciéndose una transformación de fases rápida al formarse una gran cantidad de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa en la figura 146a, una cierta cantidad de estructuras tipo lámina junto a grietas, asociadas a una acumulación de fase alta e irregular alrededor de algún defecto

superficial. Este efecto no se ha considerado en estudios de oxidación de mayor difusión en estas aleaciones, con lo cual, no se puede valorar el alcance del cambio de fase en temperaturas críticas. Sin embargo, se ha observado este efecto en el estudio de barreras térmicas TBC, donde, en determinadas temperaturas, se ha detectado el crecimiento de fases metaestables a la vez que defectos superficiales (rugosidad superficial, inclusión de óxidos distintos a la alúmina, etc.), asociando el posterior fallo del recubrimiento a la unión de ambos efectos.

La reducción progresiva del volumen ocupado por los granos Al_2O_3 en un modelo de esfuerzo elástico, produciría tensiones de tracción en la capa de alúmina pudiendo exceder el límite del esfuerzo a tracción. El esfuerzo producido en el proceso de transformación de fase, depende de la temperatura y de la temperatura de transición frágil-dúctil de los granos de alúmina. Si la temperatura de oxidación está por debajo de la temperatura de transición frágil-dúctil, el esfuerzo introducido en la transformación de los granos desarrollará una tensión elástica que podría permitir la fractura de la capa de alúmina. Como se ha visto, la influencia de los elementos reactivos retarda la transformación de fase.

Al igual que se ha desarrollado la presencia de estados de tensiones diferentes localizados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se ha observado un ensanchamiento de la pareja de líneas R de fluorescencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Topylgo *et al.* (101) sugirieron la idea de que en una capa de alúmina formada por una cantidad de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, los granos cercanos a la interfase metal-óxido (mezcla de fases $\theta\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y óxido-gas (estructuras laminar de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) tendrían un estado diferente de tensión (figura 146b). Los datos obtenidos de la frecuencia del salto de la pareja de líneas R, deriva en un estado de tensión residual media de 0,8 GPa en áreas de máxima emisión de fluorescencia de la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En caso de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se detectan efectos similares. Los espectros bimodales estarían asociados a granos nucleados y a granos transformados de fases metaestables, es decir, se desarrollan gradientes de tensiones locales y variaciones de tensiones a través del espesor de la capa de alúmina. Según aumenta el tiempo de oxidación, los espectros bimodales desaparecen. Disminuyendo el salto de frecuencia aumenta la homogeneidad en el valor de

tensión residual y los espectros se ajustan perfectamente a los parámetros de la pareja de líneas R.

Por tanto, al transcurrir un periodo transitorio inicial, el salto de frecuencia de las líneas R, debido al efecto señalado, es independiente del tiempo de oxidación, ya que, al transcurrir el periodo de estabilización, el rango de acumulación y de relajación de tensiones se debe, únicamente, al crecimiento de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los puntos a seguir en nuevos análisis de este efecto deberían dirigirse al análisis RFS en sección transversal, siendo necesaria una nueva relación matemática que se ajuste al análisis de los espectros de fluorescencia.

En la figura 147, se representa la situación observada entre los dos grupos de aleaciones analizados a 900°C. En la aleación de forja (Aluchrom YHf, figura 147b), la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crece por medio de nucleación, transformación de fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (en la superficie de la capa de alúmina) y de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (en la intercara óxido-metal y localizada en nódulos).

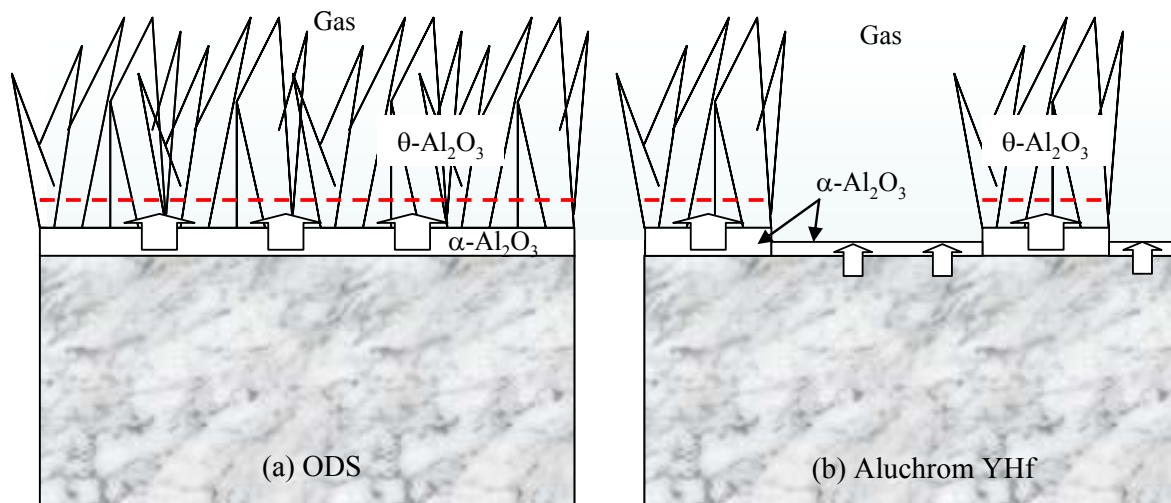


Figura 147. Situación del diferente crecimiento de la capa de alúmina en dos aleaciones formadoras de alúmina, por medio de la nucleación de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y transformación de fase $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **a)** aleación ODS (Ej. PM 2000 o PM 2Hf) y **b)** Aluchrom YHf.

En cambio, en las aleaciones tipo ODS, figura 147a, la transformación de fase ocurre únicamente en la intercara óxido-metal. En ambos casos, la estructura tipo lámina se mantiene en la parte externa de la capa de alúmina, aunque difieren en el tiempo de estabilidad estructural. La diferencia en el estado de tensión de la

capa de alúmina, se relaciona por la cantidad de esfuerzo a tracción introducido entre los distintos cambios de fase, mayor en $\gamma/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el esfuerzo de compresión introducido en la transformación $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en caso de las aleaciones ODS es mayor, al liberarse lateralmente la tensión introducida en la aleación Aluchrom YHf. En ambos casos la velocidad de crecimiento no puede corresponder a una cinética de oxidación lineal, producida por migración a través de una intercara, justificando la cinética logarítmica de crecimiento lateral de mayor pendiente en aleaciones ODS.

La supresión del transporte catiónico (transformación de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y el aumento de la difusión hacia el interior de oxígeno en capas de alúmina, puede estar relacionado con el contenido en las aleaciones de elementos tipo ítrio, titanio y magnesio, por medio de la formación de óxidos en los límites de grano y/o en la superficie de la capa de óxido. Como se ha observado, la presencia de estos elementos en altas temperaturas supone un aumento del crecimiento de los granos presentes en la intercara metal-óxido, sin modificar sustancialmente la morfología de la intercara óxido-gas.

En caso de la aleación Aluchrom YHf, la presencia de magnesio en la parte externa de la capa de alúmina a 900°C, en zonas de baja presencia de estructuras tipo lámina, indica que el aumento de la difusión de oxígeno hacia el interior continúa junto a la difusión de magnesio hacia el exterior en estas zonas. En las zonas donde la transformación de fase ha sido completada, el tamaño de grano pequeño (situados en la parte externa) aumenta la densidad de los límites de grano (4) y disminuye la difusión hacia el exterior de cationes aluminio, pero no así de cationes magnesio, habilitando solamente la difusión hacia el interior de oxígeno. Estas zonas son las de menor espesor de capa de alúmina, comparadas con los mayores espesores vistos en las zonas de acumulación de fase metaestables, donde no se detecta magnesio o se localiza en muy baja cantidad, en función del tiempo de oxidación.

La extrapolación de las curvas de oxidación en el rango de temperaturas comprendido entre 1100°-1200°C, muestra un comportamiento sub-parabólico, atribuido a procesos de difusión por vías rápidas, debido al incremento del tamaño de grano en función del tiempo de oxidación. Teniendo en cuenta que, en este rango de temperaturas la difusión a través de los límites de grano determina el

proceso de crecimiento, el tamaño de grano aumenta, decreciendo la densidad de los caminos de difusión (en función del tiempo de oxidación) y por tanto, disminuyendo el valor del coeficiente efectivo de difusión del oxígeno por medio de la difusión de elementos minoritarios o impurezas, Ej. Y_2TiO_2 , $Y_3Al_5O_{12}$, $MgAl_2O_7$ (7, 20, 51 y 90). La concentración de ítrio o titanio en las aleaciones ODS oxidadas, en el rango de temperatura entre 800°-900°C, es insignificante, mientras que resulta depender del tiempo de oxidación entre 1000°-1200°C. Esto explicaría la mayor estabilidad de la estructura tipo lámina en la superficie de la capa de óxido entre 800°-1100°C, en función del espesor de la capa de alúmina en los rangos de temperatura más altos

8.1.2 ALEACIONES NiCrAlY

En los tres lotes con base de níquel analizados, el comportamiento frente a la oxidación se muestra similar a los lotes con base de hierro, es decir, muestra un comportamiento frente a la oxidación sub-parabólico en función del tiempo de exposición, especialmente evidente si extrapolamos los resultados de cortos a largos periodos de oxidación (figuras 89 y 90). Este comportamiento, como anteriormente se ha explicado, se atribuye a un incremento del tamaño de grano en función del incremento del tiempo de oxidación, teniendo en cuenta que la difusión de oxígeno a través de los límites de grano es el proceso determinante de la razón del crecimiento de la capa de alúmina. El incremento en el tamaño de grano que depende del tiempo de oxidación permite una disminución en la densidad de los caminos de difusión del oxígeno, por lo tanto, una disminución en el coeficiente de difusión efectivo del oxígeno influenciado por la formación de espinelas en los límites de grano.

En la figura 148, se muestra la representación de Arrhenius de la constante K_p (valor instantáneo sustraído de la figura 90) en el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1100°C en función de cortos y largos tiempos de oxidación (1 y 45 horas). El crecimiento irregular de fases y el bajo espesor encontrado, comporta una alta desviación y valores no reproducibles de ganancia de masa en cortos periodos de oxidación. Estos valores y su tendencia deberán mostrar la influencia de la formación de capas heterogéneas formadas por la mezcla de óxidos y/o fases metaestables, por medio de las pendientes de las

rectas obtenidas, en función de la ruta de transformación y en función de la composición del sustrato, de la temperatura y del tiempo de oxidación.

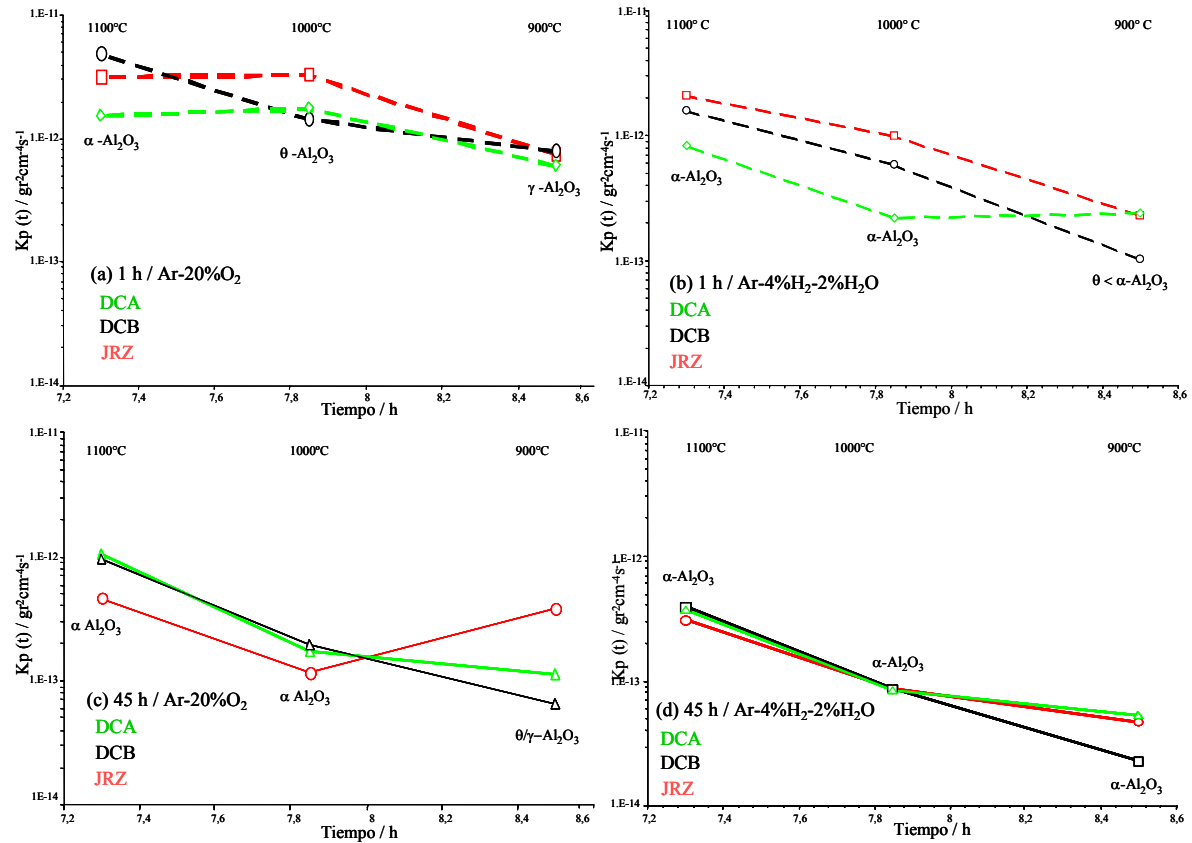


Figura 148. Representación de Arrhenius de los valores instantáneos de K_p en función de la temperatura y de la composición. **a-b)** en Ar-20%O₂ durante 1 h y 45 h respectivamente y **c-d)** en Ar-4%H₂-2%H₂O durante 1 h y 45 h respectivamente.

En esta representación introducimos el tipo de medio oxidante, directamente relacionado con el crecimiento de la capa de alúmina, al poder desestimar la influencia de crecimiento de un óxido distinto, por medio del empleo de una presión parcial menor. La ganancia de masa, en caso de la atmósfera de vapor de agua (Ar-4%H₂-2%H₂O), resultó mucho menor en todo el rango experimental, de acuerdo a la mayor presencia de fase estable, detectada desde los primeros periodos de oxidación y de baja temperatura (900°C), y como se observa en las imágenes de la figura 148, la difusión hacia la intercara óxido-metal de elementos aleantes mayoritarios en forma metálica (níquel y cobalto). La reducción de la presión parcial de oxígeno en vapor de agua reduce la durabilidad

y estabilidad de las estructuras tipo lámina, así como la formación de óxidos de tipo níquel y cobalto. La desviación de los datos de K_p a periodos cortos de oxidación, desestima la comparación de estos valores, derivando, a las más altas temperaturas, en una diferencia de un orden de magnitud en el valor de K_p al pasar de 1 hora ($10^{-11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$) a 45 horas.

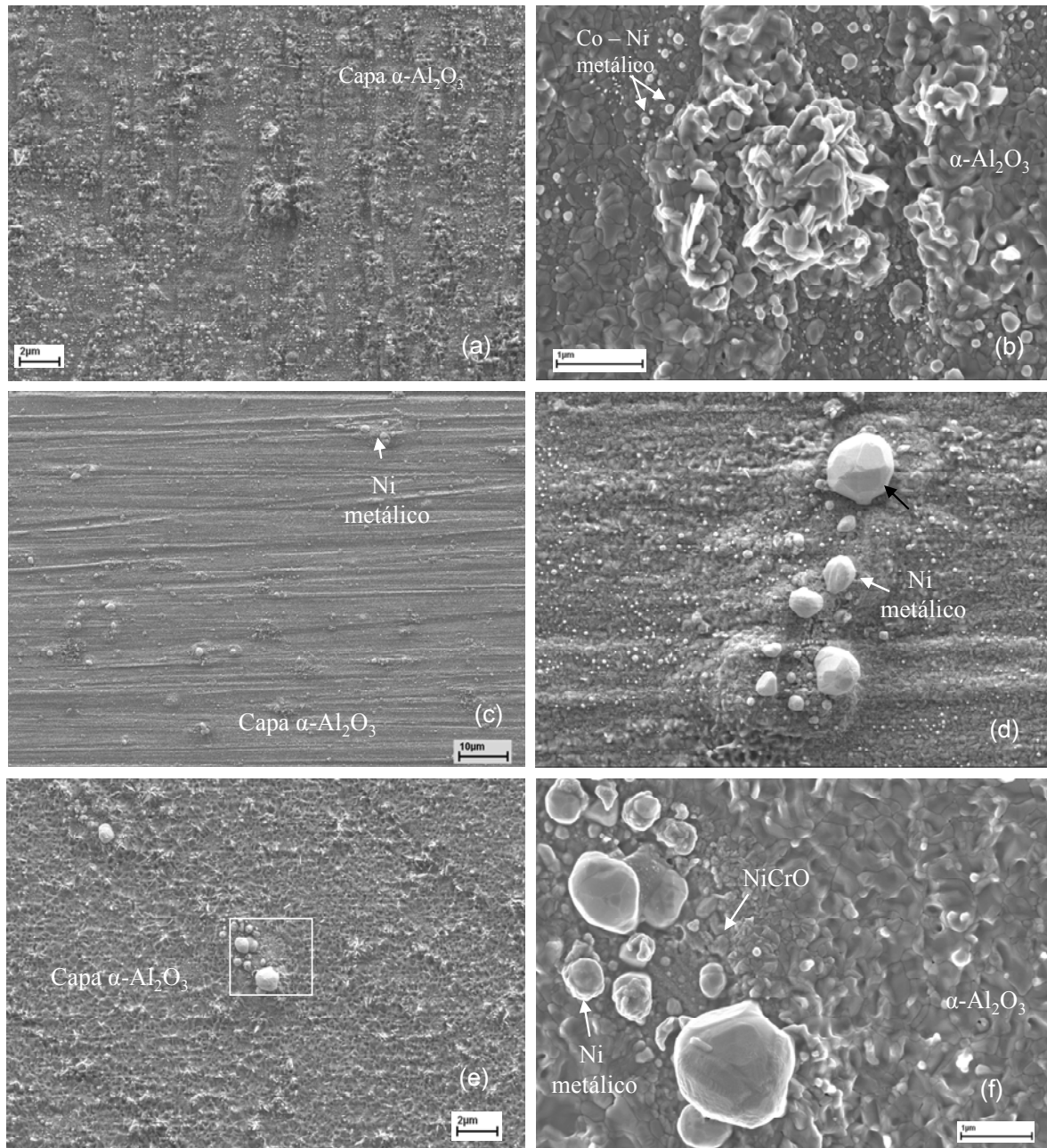


Figura 149. Morfología superficial de la capa de óxido formada tras la oxidación isotérmica a 1000°C en Ar-4% H_2 -2% H_2O durante 45 horas: **(a,b)** Lote JRZ; **(c,d)** Lote DCB; **(e,f)** Lote DCA.

La homogeneidad en los valores de la pendiente de K_p en ambiente oxidante de vapor de agua, indican un crecimiento exclusivo por medio de la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una ligera presencia de fase metaestable, a 900°C . Esto sugiere, en Ar-20\%O_2 , un valor muy alto de K_p a 45 h para el lote JRZ, directamente relacionado con la alta presencia de estructuras tipo lámina sobre la superficie de la capa de alúmina, mientras que en $\text{Ar-4\%H}_2\text{-2\%H}_2\text{O}$ el mayor valor encontrado corresponde al lote DCA. En las figuras 94 (900°C), 97-98 (1000°C) y 102 (1100°C) se ha mostrado la morfología superficial de la capa de alúmina en Ar-20\%O_2 , la cual contrasta fuertemente con la encontrada en atmósfera tipo $\text{Ar-4\%H}_2\text{-2\%H}_2\text{O}$ expuesta en la figura 149. La difusión de los elementos mayoritarios que forman el sustrato metálico, no forman óxidos estables en atmósferas tipo $\text{Ar-4\%H}_2\text{-2\%H}_2\text{O}$, como se ha observado en atmósferas tipo Ar-20\%O_2 y aire, sino que se aprecian formaciones globulares de níquel (lotes DCA y DCB) y cobalto (lote JRZ) en estado metálico.

La presencia de morfología tipo lámina, asociada a fases metaestables, resulta insignificante, sin grandes diferencias entre las distintas atmósferas. La aleación DCA muestra estructuras tipo “panal de miel” derivadas de una difusión hacia el exterior de cationes metálicos (figura 120b), en cambio, en los lotes DCB y JRZ la morfología producida es similar y dependiente de la preparación superficial de la muestra. El proceso de crecimiento de la fase de alúmina transcurre a través de la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que la influencia de fases metaestables $\gamma/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sitúa en los primeros periodos de oxidación, permaneciendo débilmente la característica estructura tipo lámina.

El desarrollo de fase $\beta\text{-NiAl}$ en el lote DCA y mezclas de fases en el lote JRZ, denota la influencia de esta fase en la estabilidad y, por tanto, en el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina en este tipo de fase, en contraste con la influencia de la fase $\gamma\text{-NiAl}$ en el lote DCA. Sin embargo, los valores de K_p , a cortos tiempos de oxidación, muestran desviaciones en función de la influencia de fase metaestable, ajustándose perfectamente a largos tiempos de oxidación en los tres lotes, concretamente, como a 1100°C . Por tanto, el ajuste de los valores de K_p en vapor de agua, entre $1000^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$, en los tres lotes, indica la influencia de la difusión de elementos mayoritarios en la capa de alúmina en Ar-20\%O_2 y la variación de los valores de ganancia de masa frente al tiempo.

La situación mostrada en las graficas del valor instantáneo de K_p frente al tiempo a 900°C, indica un mayor efecto de fases metaestables en los mecanismos de crecimiento de la capa de alúmina, donde el lote JRZ exhibe el valor más alto de K_p transcurrido 45 horas, muy similar al obtenido en una hora. La incertidumbre del efecto de la presencia de fases metaestables en el valor de K_p es notable en esta temperatura. En vapor de agua el valor es similar entre distintos lotes, sin embargo, en Argón, el lote JRZ exhibe un notable valor de K_p observando en la superficie de la capa de alúmina una gran cantidad de estructuras tipo lámina, indicativo de la influencia en el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina. El lote DCB muestra el menor valor de K_p , coincidiendo con la desaparición de la fase metaestable inicial de la capa de alúmina, manteniéndose localizada en determinadas áreas. La única diferencia detectada entre el lote DCA y JRZ es la densidad de las estructuras tipo lámina de la parte externa de la capa de alúmina y la heterogeneidad en los primeros periodos de oxidación del lote JRZ, observado en menor medida en ambiente vapor de agua.

Como en el caso de las aleaciones base hierro, la forma más precisa de analizar capas de alúmina se reduce al análisis de fluorescencia, resumido en la figura 150, para el rango de temperaturas comprendido entre 900°-1000°C. El análisis a 1100°C ha sido excluido, fundamentalmente, al mostrar la presencia de fase estable en largos periodos de oxidación. La razón entre fases metaestables y estable $\gamma/\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se expone cualitativamente en la figura anterior, dependiente del tiempo y composición del sustrato. La razón $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ expuesta a 900°C y largos periodos de oxidación en función de la composición es JRZ > DCA > DCB, que resulta igual a 1 en caso del lote DCB. Sin embargo, la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desaparece completamente al final del periodo de oxidación. La estabilidad de esta última fase es máxima en el lote DCA y sigue la ruta de transformación establecida, en cambio, en el lote JRZ la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es, prácticamente desde el principio, la principal fase existente. El lote DCB exhibe la señal de luminiscencia más baja de todos los lotes, además de mostrar una irregular señal de intensidad y proporción de fases, en función del área de análisis, correspondiente a la distribución de la morfología laminar observada en este lote.

A 1000°C el único lote en el que se detectó la presencia de fase alúmina gamma fue en el lote JRZ, mientras que la fase predominante en todos los lotes fue θ - Al_2O_3 , donde el lote DCA presenta cierta estabilidad frente al tiempo. El resultado está en concordancia con la morfología observada en la superficie de la capa de alúmina (morfología tipo “panal de miel”), asociada a una alta difusión hacia el exterior de cationes, al contrario de lo observado en los otros lotes. La intensidad de las líneas R de fluorescencia de la fase estable obtenida de la superficie del lote DCA se encuentra en función del tiempo de oxidación, y deriva en un similar comportamiento que a menor temperatura.

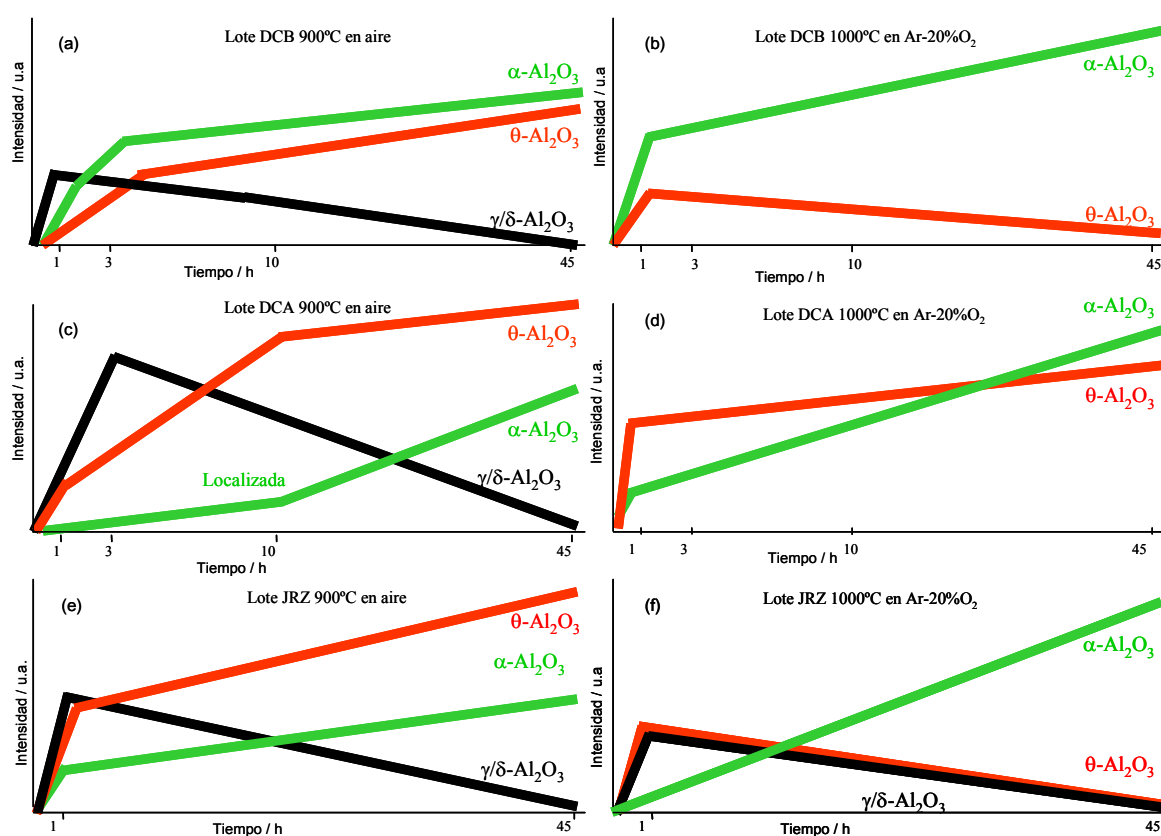


Figura 150. RFS análisis de la formación y ruta de transformación exhibida en la capa de alúmina formada sobre la superficie del metal función del tiempo de oxidación a 900°C y 1000°C.

En este rango de temperatura se ha obtenido una señal de fluorescencia de alta intensidad de espinela tipo YAG, a partir de 10 horas de oxidación, de acuerdo al mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina hacia el exterior (estabilidad de estructuras tipo lámina en capas de alúmina con contenido de

elementos reactivos y minoritarios). Durante los experimentos a cortos periodos de oxidación (3 horas) se observan espectros bimodales en las líneas R de fluorescencia de la fase estable, efecto similar en anteriores aleaciones base hierro y derivados del proceso de transformación de las fases metaestables.

El contenido de aluminio en estas aleaciones se reduce mediante dos mecanismos, oxidación y difusión (83). El primero se justifica por la formación y transformación de fases en la capa de alúmina; produciéndose el segundo en la intercara sustrato-metal, aumentando con el incremento de temperatura y tiempo. Los lotes con una alta concentración de óxidos de cromo en la superficie de la capa de alúmina muestran una presencia exclusiva de fase estable. Junto a los análisis realizados por medio de TEM y SIMS, se ha analizado la distinta distribución de elementos en la capa de óxido y la estructura de los distintos granos de alúmina. El lote DCB exhibe una morfología de granos columnares en el interior y globulares en la parte externa de la capa de alúmina, formados estos últimos por una alta cantidad de níquel y cromo. Este tipo de capa de óxido se asemeja a un mecanismo de crecimiento de la capa de alúmina hacia el interior, sin embargo el lote DCA muestra una parte externa globular más amplia, porosa e irregular, asociada a una mezcla de procesos de difusión hacia el interior y exterior.

Aunque el perfil de distribución de isótopos muestra dos máximos (asociados a dos mecanismos de difusión), el más externo correspondería a la difusión de Cr y Ni, relacionados con sus propios perfiles de concentración (cromo detectado en la intercara de diferentes granos) y la baja concentración de aluminio en la parte externa de la capa de alúmina (asociado a una mecanismo de transporte hacia el interior de oxígeno y un mecanismo de transporte hacia el exterior de cationes Cr y Ni).

La formación de espinelas tipo YAG (figuras 93 y 104) se asocia al mecanismo de transformación de fase, en los primeros periodos de oxidación donde comienza la difusión de cationes metálicos hacia el exterior. De ellos, el aluminio exhibe dos máximos correspondientes a los dos procesos responsables. El primero debido a la difusión hacia la parte externa de la capa de óxido (formación de la capa de alúmina por medio de fases metaestables en los primeros periodos de oxidación) y, el segundo, se produce en la parte interna de la

capa de alúmina por crecimiento de los granos columnares (reacción con el oxígeno difundido hacia el interior a través de los límites de grano), justificando la menor concentración de aluminio en esta parte al reducirse la reacción con el oxígeno respecto al inicial periodo de oxidación. Se ha observado una duración del periodo intermedio entre los dos mecanismos de transporte alrededor de 16 horas. La diferencia con el lote DCA es la mayor cantidad de reacción del oxígeno en los granos globulares externos, al reaccionar con el resto de los cationes metálicos, Ej. el cromo exhibe un máximo localizado en la parte externa.

Los valores irregulares obtenidos en la ganancia de masa frente al tiempo (y los correspondientes valores de K_p función del tiempo y temperatura), en los rangos de temperaturas y composición estudiados, no solo están influenciados por la difusión de cationes aluminio hacia el exterior, sino que se producen por la formación de óxidos rápidos y espinelas de níquel, cromo y YAlO. Además, la inestabilidad de algunos óxidos formados al principio del periodo de oxidación, desarrolla otros más estables (espinelas) y/o se disuelve, al disminuir el valor de K_p en la parte interna de la capa de alúmina (figura 151) y formando la capa de alúmina heterogénea observada en el lote DCA. Sin embargo, también se observa este efecto en la aleación DCA, en este caso, un tipo de estructuras tipo “panal de miel” formadas, principalmente, por cromo, donde son éstas las que exhiben una transformación y no los granos de níquel. Esta estructura se debe a la formación de espinelas de cromo y níquel.

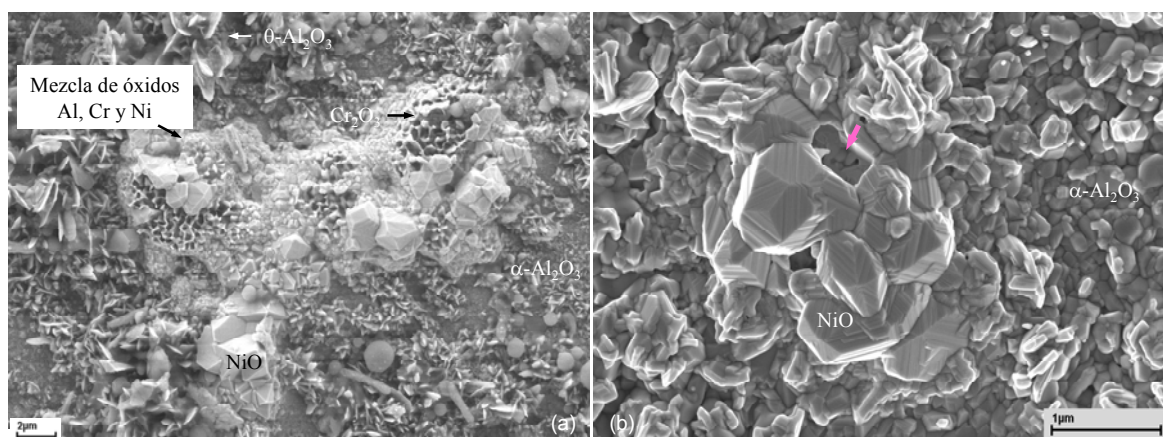


Figura 151. Imágenes SEM de la morfología superficial de la capa de óxido formada tras oxidación isotérmica a 1000°C en Ar 20%O₂ durante 45 horas en el Lote (a)DCA y (b) DCB. En ambas imágenes se observa la presencia de vacantes relacionadas con cambios de composición.

8.2 ANÁLISIS DE LAS TENSIONES RESIDUALES GENERADAS EN CAPAS DE ALÚMINA

8.2.1 ALEACIONES FeCrAlY

Las medidas de tensiones residuales obtenidas de la capa de alúmina en las aleaciones FeCrAlY son cuantitativa y cualitativamente consistentes con los valores contrastados en la literatura más reciente (método RFS en similar material), con las medidas realizadas por medio de XRD y el modelo matemático propuesto. Por tanto, el método de espectroscopía de fluorescencia se sitúa como un referente en el análisis del estado de tensión introducido en la capa de alúmina, en la monitorización del desarrollo de tensiones y en la detección de irregularidades superficiales e internas (tanto grietas internas como externas en la capa de óxido) así como de fallos de protección del material base (desprendimientos).

Los datos obtenidos por medio de difracción de rayos X muestran unos valores inferiores a los obtenidos por medio de RFS, alrededor de -0,5 GPa en el caso de Aluchrom YHf y de -0,7 GPa en caso de aleación PM 2000. Las diferencias se relacionan con la topografía superficial y la formación de óxidos en la capa de alúmina, principalmente, ya que en ambas técnicas se parte de un principio ideal de superficies de análisis planas formadas exclusivamente por alúmina (se deduce, sin orientaciones cristalográficas preferentes, texturas e intercara metal-óxido). Mientras que XRD tiene en cuenta medidas de áreas, el análisis de fluorescencia se ha realizado sobre medidas puntuales (entre 200 y 300 puntos de análisis puntuales) que han abarcado toda la muestra.

La localización de defectos superficiales (arrugamiento localizado, desprendimientos, etc.) ha sido analizada por RFS observando diferencias de más de un orden de magnitud con el valor medio de las áreas más representativas del estado superficial ya que estas zonas no pueden ser localizadas al medir por medio de difracción de rayos X, mientras que por medio del microscopio óptico adjunto al espectrómetro se localiza el área inspeccionada.

La aleación PM 2000, debido al proceso de laminación, muestra una marcada orientación cristalográfica preferencial de los granos de alúmina a (100) y (110), mientras que la aleación Aluchrom YHf exhibe una marcada irregularidad en la intercara metal-óxido y una heterogeneidad superficial tras un periodo transitorio (en función del espesor de la capa de óxido). También se debe tener en cuenta que la aleación Aluchrom YHf muestra una gran difusión de magnesio en la parte externa de la capa de alúmina, formando prácticamente una capa de MgAl_2O_4 , mientras que la aleación PM 2000 muestra una gran cantidad de óxidos puntuales formados por titanio e ítrio. Estas espinelas introducen una desviación en la constante de fluorescencia del Ruby, $\Sigma \Pi_{ij}$ (45, 86, 174), lo cual provocaría errores en el cálculo de la tensión residual a través del salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia del rubí, así como al cálculo del modelo matemático (105).

Tolpygo *et al.*, (36) han mostrado unos valores máximos de tensiones residuales de compresión de alrededor de -5,4 GPa en una capa de alúmina formada sobre una aleación tipo Fe-22%Cr4,6%Al0,3%Y (espesor de 270 μm) a 1200°C. Estos valores máximos se sitúan en los primeros periodos de oxidación, hasta un máximo de 2 horas, donde comienzan a decrecer en función del espesor de la capa de óxido formada. Estos valores justifican los obtenidos en las aleaciones estudiadas, al no desarrollar, la aleación señalada, ningún tipo de óxido considerable en la superficie de la capa de óxido. Este mismo autor, también ha mostrado los mismos valores y comportamiento de la tensión residual para la aleación comercial Kanthal A1 (104).

En el análisis de los valores de tensiones residuales medias en la capa de alúmina a temperatura ambiente, se ha tenido en cuenta el efecto de la fluencia en el metal, la cual, es dependiente de la temperatura y del tiempo. El comportamiento del conjunto metal-óxido en los valores medidos, indican un incremento hasta un máximo (menos de 1 μm de espesor de la capa de alúmina), tras el cual es rápidamente reducido por el efecto de la fluencia del sustrato hasta donde se ha obtenido un espesor máximo de 7 μm (200 h de oxidación en caso de Aluchrom YHf). El esfuerzo absoluto medido a temperatura ambiente contempla varios mecanismos que compiten entre ellos (figura 84), el crecimiento de la capa de óxido y la fluencia del metal. A periodos de oxidación cortos, el crecimiento de la capa de alúmina genera un nivel máximo de tensiones al no estar influenciada

aún por la fluencia del metal; en cambio, al transcurrir cierto periodo transitorio, el crecimiento de la capa de alúmina comienza a incrementarse rápidamente con el aumento del espesor del metal, al igual que aumentan las tensiones residuales del sustrato posibilitando una compensación de efectos mecánicos.

La importancia de la fluencia a alta temperatura se observa en la figura 152, donde se muestra que la velocidad máxima de enfriamiento (en agua, enfriamiento instantáneo) elimina el efecto de relajación de tensiones en periodos de enfriamiento, observando que el alto estado de compresión de la capa de alúmina desarrolla grietas, liberando parte de la energía almacenada. En la figura 85, se observa que el valor experimental se sitúa un orden de magnitud más bajo que el valor calculado, hecho inesperado, en principio, si no se produce una acomodación de esfuerzos por el efecto de la fluencia del metal.

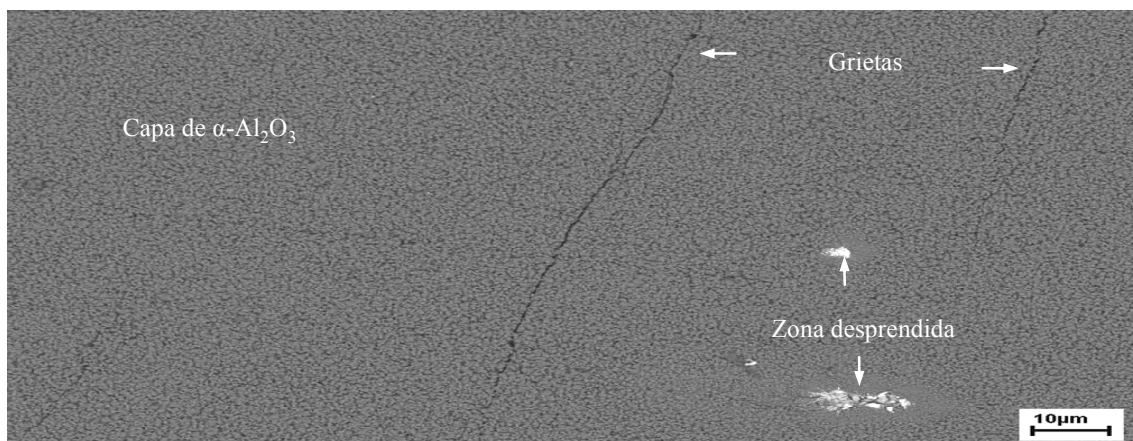


Figura 152. Imagen SEM y análisis EDX de la superficie de la aleación Aluchrom YHf (Lote JDB) a 1200°C oxidada en aire durante 72 horas y enfriada en agua, revelándose grietas y áreas de la capa de alúmina desprendida.

Sin embargo, como hemos señalado, la capa de alúmina libera parte de la energía almacenada por desprendimientos, grietas y/o microgrietas. Este hecho también se puede entender desde el punto de vista desde el que se pueden explicar estos valores, si el enfriamiento en agua no produce un enfriamiento suficientemente rápido para obtener un comportamiento plástico, ya que si se introduce en el modelo aplicado la fluencia del metal para una velocidad de enfriamiento del orden de 1000 K/s, se obtienen valores alrededor de -3 GPa, los cuales sí que se sitúan en el mismo orden que los valores experimentales.

La diferencia en los valores de tensiones residuales medias manifestado entre distintas velocidades de enfriamiento (figura 85 Aluchrom YHf) mostró una diferencia de valores cercanos a dos órdenes de magnitud, en función del espesor del metal base. La mayor pendiente de la curva en espesores de 100 μm se explica por el dominante efecto de la fluencia del sustrato sobre la capa de óxido, el cual tiene una influencia mínima en mayores espesores (ver pendiente para 1 mm).

Un incremento en el espesor de la capa de alúmina induce mayores niveles de tensiones residuales a compresión, los cuales son compensados por las tensiones a tracción introducidas en el sustrato, disminuyendo la energía almacenada en la capa de óxido al inducirse un incremento mayor de fluencia en el sustrato donde la cantidad de relajación de tensiones en la capa de alúmina está en función del espesor. Si esto no ocurre (ausencia de fluencia en el sustrato) en largos periodos de oxidación, la energía almacenada se liberará como una fuerza conductora produciendo grietas o desprendimientos en la capa protectora de alúmina.

Los cálculos desarrollados a través de modelos de elementos finitos (FEM), considerando simultáneamente la fluencia en el óxido y metal (figuras 84-87, propiedades del óxido sustraídas de la referencia 37), muestran tan sólo diferencias significativas en la relajación de tensiones en espesores entre 1-2 μm en la capa de alúmina en el lote JDB (1 mm espesor). Podemos concluir este punto de análisis resumiendo los valores obtenidos en la gráfica inferior (figura 153), donde se incluyen los valores de tensión residual media, en función del periodo de enfriamiento y del tipo de aleación. Básicamente, los valores obtenidos en el enfriamiento en agua no dependen del tipo de aleación, situándose las tres aleaciones en un rango de 0,5 GPa. La influencia del efecto de la fluencia en el metal se reduce en las tres aleaciones, situando la diferencia en los valores en función del distinto espesor de la capa de alúmina desarrollado entre ellas (espesor entre 3-4 μm).

En la aleación Aluchrom YHf, los valores medidos entre el máximo (-3,3 GPa) y el mínimo (-1,7 GPa) periodo de enfriamiento indican una notable influencia de la relajación de tensiones, sin embargo, en las aleaciones ODS no se observa con tanta relevancia (espesor <2,5 μm), ya que a partir de un valor umbral

(figura 84b espesor de 4-6 μm), no se observa una reducción significativa del valor de tensión residual media. Por tanto, incluso el efecto de fluencia en el metal no resulta excluyente en aleaciones ODS, así como la posibilidad de cierta plasticidad en la capa de alúmina. Se ha encontrado en la literatura revisada (102, 107) el agrietamiento en la superficie de la capa de alúmina producido durante periodos de enfriamiento en aleaciones de bajas propiedades de fluencia, también relacionadas con valores experimentales bajos del estado de tensión.

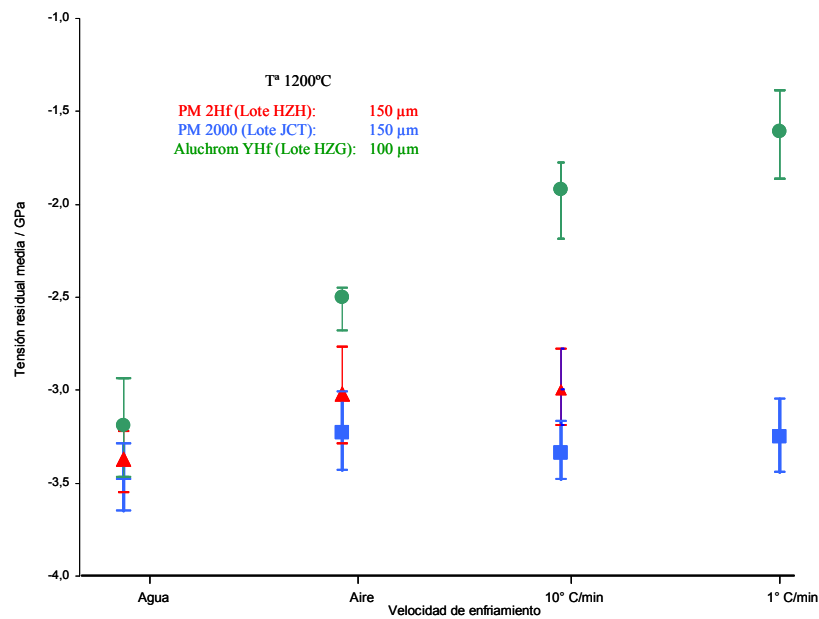


Figura 153. Medidas de tensiones residuales medias en la capa de alúmina en las aleaciones estudiadas, en función del periodo de enfriamiento. El efecto de la velocidad de enfriamiento resulta relevante en el caso de la aleación Aluchrom, mientras que es despreciable en el tipo ODS.

El efecto de fluencia en el metal, además de estar en función del espesor de la capa de alúmina, también está en función de la temperatura, sugiriendo que a partir de 1000°C, el efecto de fluencia deja de ser tan relevante como a mayor temperatura (valores de tensiones residuales a 1100°C, figura 88) insertando el efecto del cambio de fase de alúmina detectado en ciertas aleaciones, a muy cortos periodos de oxidación. Las aleaciones ODS exhiben mayor estabilidad de estructuras tipo lámina, mostrando, en caso de la aleación PM 2000, un aumento del valor de tensión residual y, en la aleación PM 2Hf, una disminución relativa del mismo valor, ambas en función del espesor de la capa de alúmina. Como se ha

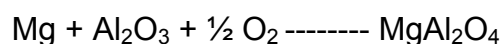
estudiado, las dos aleaciones ODS difieren en la estabilidad de estas estructuras en temperaturas superiores a 1000°C, con diferencias en el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina. Estos efectos están fuertemente enfrentados hasta alcanzar un cierto espesor, donde se observa una constante en el valor de tensión residual (-3 GPa) a espesores mayores de 1 μm . Se ha señalado por otros autores que un valor de tensiones a compresión del mismo orden que los obtenidos en este estudio elimina la difusión de cationes hacia el exterior.

Los bajos espesores obtenidos en esta temperatura imposibilitan más conclusiones, resaltando la complejidad del crecimiento y su desarrollo en capas de óxido formadas por mezcla de fases metaestables y estables, y el efecto de fluencia en el metal. En cambio, la aleación Aluchrom YHf muestra una capa formada exclusivamente por fase estable exhibiendo el valor más bajo de tensión residual (prácticamente un orden de magnitud), resultando notable el efecto de fluencia en el metal en espesores mayores de 2 μm . Durante el proceso de oxidación se forma una primera capa de granos de óxido, sin especificar el tipo de fase y, en cuanto la presión parcial de oxígeno disminuye, se desarrollan debajo de la capa de granos de aluminio inicial, nuevos granos de alúmina, los cuales, como hemos visto, se desarrollaran lateral y longitudinalmente, incrementando sus dimensiones lentamente según avanza el proceso de oxidación.

Los valores del crecimiento de tensiones calculados en función del espesor de la capa de óxido (figura 87) indican que, en los primeros periodos del proceso de oxidación, el crecimiento de tensiones no depende sustancialmente del tipo de sustrato y del espesor. Siguiendo con el argumento presentado, en exposiciones a elevada temperatura, existe una rivalidad entre el crecimiento y la relajación de tensiones (por ejemplo, por medio de la fluencia del metal), aunque en espesores de capas de alúmina menores a 1 μm , el efecto de fluencia del metal resulta insignificante. Por ejemplo, para una capa de óxido de 1 μm y un valor de crecimiento de tensiones de -1,5GPa, la tensión a tracción en un sustrato tipo lámina (aleación ODS) es de 20 MPa, que resulta mucho menor que el umbral de tensiones (de 70 MPa) para producir un efecto de fluencia en el metal. Sin embargo, la aleación tipo Aluchrom YHf, en similar espesor, debería mostrar un valor del orden de 30 MPa, que debería ser, en contraste con las aleaciones tipo

ODS, suficientemente bajo para relajar el valor en pocos segundos. Sin embargo, esto no ocurre y la incertidumbre entre las diferencias encontradas entre los valores medidos y calculados del crecimiento de tensiones para la aleación Aluchrom YHf, muestran que existe un aparente mecanismo que reduce la fluencia en el metal.

Por otra parte, la presencia de resultados analíticos indica la presencia de una alta cantidad de magnesio en la intercara óxido-metal formando una espinela del tipo $MgAl_2O_4$, la cual desarrolla una alta porosidad y modifica las propiedades en la superficie de la capa de alúmina. La combinación de diferentes técnicas de análisis (XRD, EDX, SNMS y RFS) muestra la presencia de este óxido desde los primeros periodos de oxidación a $1200^{\circ}C$, obedeciendo a una cinética de oxidación sub-parabólica con el tiempo, normalmente detectada en capas de alúmina desarrollada por medio de difusión a través de los límites de grano. La estructura de la capa de alúmina analizada muestra (detectable a partir de 1 h de oxidación) una capa externa formada por una alta presencia de espinela de grano irregular y una parte interna formada por granos columnares de fase Al_2O_3 . Por tanto, los tipos diferentes de granos y su distribución, justifican diferentes mecanismos de nucleación, también asimilable al encontrado en aleaciones ODS (aunque difieren en el tipo de elemento, Y y Ti):



Se deben tener en cuenta efectos significantes a cortos periodos de oxidación que desarrollaran desviaciones en los valores teóricos. Éstos son la modificación volumétrica inducida por cambio en la estructura de la red (hexagonal a cúbica) que se produce por la diferencia en el volumen atómico ocupada entre la alúmina y la espinela (reacción del magnesio difundido con granos de aluminio); la inclusión de inestabilidad de la temperatura en los experimentos de oxidación a $1200^{\circ}C$, lo que provoca la formación de fases metaestables alrededor de defectos superficiales (figura 83), la formación de cavidades transcurridos 10 minutos de oxidación (120) y el desarrollo de heterogeneidades en la intercara metal-óxido (figura 154).

La reducción del valor de K_p en el tiempo, a 1200°C, es significativa en los lotes estudiados (figura 144), básicamente en la aleación PM 2000 y Aluchrom YHf explicado por la disminución de los caminos de difusión iniciales de los límites de grano por crecimiento del tamaño de grano con el tiempo. La presencia de estas espinelas dentro y sobre la superficie de la capa de óxido genera localización de esfuerzos que desarrollan micro-grietas y, en determinados casos, porosidad (figura 146). La reducción del contenido de aluminio en la aleación debido al crecimiento de la capa de alúmina se sitúa alrededor del 5,5% al 9,9% (en masa) en una capa de alúmina de 3,5 μm formada sobre un sustrato de 50 μm (Aluchrom YHf) durante 70 h a 1200°C.

La variación del coeficiente de expansión térmica para una aleación Fe-23Cr (aproximada a una aleación Fe-Cr-Al) se sitúa alrededor de $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, menor que el utilizado en la aleación Aluchrom (109), por tanto, el cálculo matemático de las tensiones residuales medias en la capa de óxido se sitúa alrededor de 0,7 GPa. La difusión hacia el exterior de magnesio, reduciría la difusión de oxígeno hacia el interior (cambio de mecanismo de transporte) y el consumo de aluminio reduciría el valor de coeficiente de expansión térmica del material base, hecho que se tendrá en cuenta en próximos cálculos.

De igual forma, en los valores utilizados para el cálculo del crecimiento de tensiones (38), se observa un crecimiento de tensiones a tracción (excepto en espesores de sustrato de 2 mm), al transcurrir ciertos periodos de oxidación en función de la composición del sustrato (figura 99). Especialmente en el caso de la aleación Aluchrom YHf (lotes HYH y HZG -50 y 100 μm respectivamente), se observa, en la figura 154 en sección transversal, un tipo de deformación ondulada (tipo "S") así como en el resto, un ondulado de la intercara metal-óxido. Este tipo de deformaciones alteran las contracciones y expansiones del metal y del óxido en espesores tipo lámina, variando la magnitud total del relajamiento de tensiones.

El desarrollo de deformaciones tanto en el metal como en el óxido ya se ha detectado en aleaciones tipo FeCrAlY (110), asociándose a estados de tensión a compresión en el óxido y estados de tensión a tracción en el metal a temperatura de oxidación, produciendo este tipo de intercara por la relajación de la energía acumulada durante periodos de enfriamiento. Durante la disminución de la

temperatura, la liberación de los esfuerzos contrapuestos genera este tipo de intercara, formada por un ondulamiento donde se acumulan áreas de esfuerzos a tracción en la zona del pico de la ondulación y esfuerzos a compresión en la zona del valle. Este tipo de ondulaciones son características de los lotes tipo lámina, sin embargo, en aleaciones de mayor espesor, la intercara metal-óxido desarrolla esta topología en base a las líneas de desbaste (preparación metalográfica). Teniendo en cuenta las asunciones expuestas para el cálculo de las tensiones residuales medias a partir de RFS y del modelo matemático, introducen cierto error en los valores absolutos, más críticos cuanto más deformación se genera, especialmente en menores espesores de metal.

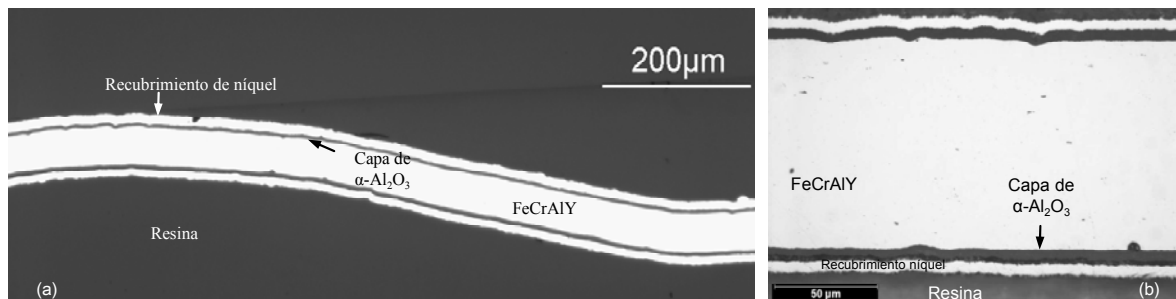


Figura 154. Microscopía óptica de la aleación Aluchrom YHf a 1200°C en aire: **(a)** lote HYH oxidada durante 50 h en aire; **(b)** lote HZG oxidada durante 30h. Ambos lotes presentan una marcada deformación plástica.

La irregularidad superficial y el sentido de las líneas en la capa de alúmina (carácter ondulado de la capa e intercara metal-óxido, figura 154) producen una distribución de tensiones del volumen del área analizada por medio de RFS, especialmente destacable en Aluchrom YHf (lote JDB 1 mm de espesor). Esta variación de tensiones produce una disparidad de medidas en la misma muestra, según la localización del volumen de medida y señalado en las gráficas por las líneas de error. A partir de unas 10 horas de oxidación, este efecto resulta notable, manteniéndose constante en el tiempo e influyendo en los espectros bimodales de las líneas R de fluorescencia del ión cromo en la alúmina. En los valores se observa una diferencia de un orden de magnitud entre los máximos y mínimos además de señalar una disminución en los valores absolutos con el aumento de espesor de la capa de óxido.

El ensanchamiento de la pareja de líneas R se observa, principalmente, en la aleación Aluchrom YHf, aumentado con el tiempo hasta alcanzar unos valores constantes, donde el valor FWHM varía localmente en espesores tipo lámina, mientras que en lotes de mayor espesor, el ensanchamiento es generalizado, justificado por la morfología ondulada de la capa de alúmina, ya que el valor encontrado en la literatura para componentes bajo estados de tensión biaxial resulta menor (61). Este tipo de valores de FWHM denotan un alto gradiente de tensiones dentro de la capa de alúmina, computando tanto gradientes de tensión en plano como gradientes a través del espesor (entre diferentes tamaños de grano columnar y equiaxial que forman distintas capas).

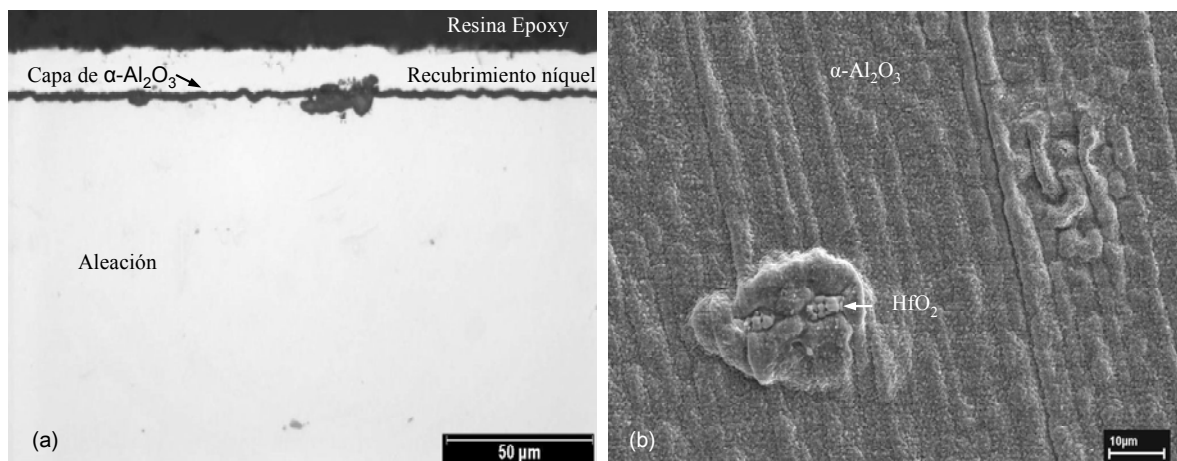


Figura 155. Capa de alúmina en la aleación Aluchrom YHf durante 3 h (lote JDB), mostrando **a)** ondulamiento de la intercara capa de óxido-metal y **b)** ondulamiento superficial de la capa de alúmina, en ambos casos dependientes de las líneas de pulido y defectos puntuales.

En el caso del lote JDB se ha observado un incremento de este valor con el espesor de la capa de alúmina, mientras que en otros lotes no resulta dependiente. El marcado carácter ondulado de la capa de alúmina en este lote muestra una tendencia acentuada en los valores máximos y mínimos medidos. Por tanto, aumenta drásticamente el gradiente de tensiones en el área localizada, aunque el valor absoluto disminuye con el proceso de oxidación. Este tipo de morfología superficial está relacionada directamente con la intercara metal-óxido (figura 155a), viéndose afectado, ya no solo el cálculo de la tensión residual media por medio del salto de frecuencia de las líneas R y el modelo matemático, sino

también la habilidad para relajar y acomodar la energía acumulada de las capas de óxido onduladas.

En la figura 156, se muestra la imagen óptica del área analizada y mostrada en el mapa de distribuciones de tensiones, resaltando la similitud entre la dirección de las líneas onduladas y la dirección de los valores de tensiones menores del mapa (color verde-azul). Estos valores de menor tensión están alineados en igual dirección y tales líneas aparecen intermitentes, como se observa en la capa ondulada en la figura 155b.

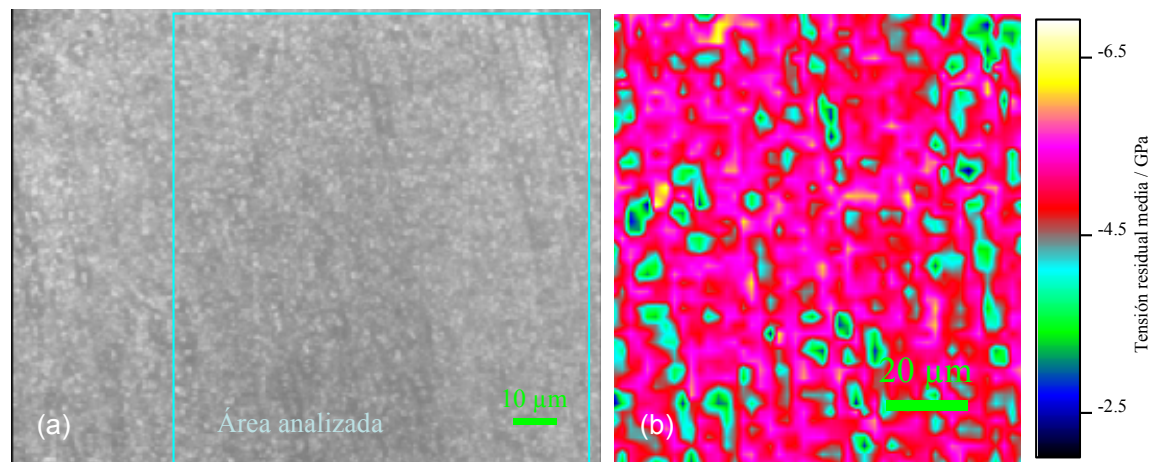


Figura 156. a) Microscopía óptica y b) mapa de tensiones residuales medias en la capa de alúmina formada sobre la aleación Aluchrom YHf a 1200°C durante 3 horas. Las irregularidades superficiales están conectadas con la distribución de tensiones residuales medias.

Los cambios geométricos introducidos por la deformación de la capa de alúmina afectan directamente al cálculo de las tensiones, es decir, los cálculos FEM asumen propiedades termo-mecánicas similares e introducen la posibilidad de fluencia del metal durante periodos de enfriamiento, posibilitando un análisis de la tensión a compresión fuera de plano (dirección y) generada en la zona de mayor altura (figura 157). Teniendo en cuenta que la presión hidrostática es la superposición de tres componentes del tensor tensión y que el volumen de área analizada contiene un gradiente de tensiones, se pueden desestimar las tensiones en el plano.

Como hemos observado, aunque en la aleación ODS la superficie es relativamente plana, la intercara metal-óxido presenta cierta ondulación (en menor medida que la aleación Aluchrom YHf), lo cual no debería producirse por la baja

fluencia del metal, impidiendo la deformación tanto a elevada temperatura como en periodo de enfriamiento. En la referencia 107 se ha observado la deformación de intercaras metal-óxido en aleación ODS, ya que, aunque inicialmente la capa de alúmina sea plana, el crecimiento se acompaña de una difusión de elementos minoritarios (Ti, Y, Mg) que, junto a la propia difusión de aluminio, modifican las propiedades mecánicas de la parte externa del sustrato. Por tanto, en caso de aleaciones ODS, la difusión e inclusión de óxidos del tipo Y e Y-Al en la intercara metal-óxido o en la superficie del metal, promueven cambios geométricos en los granos adyacentes, tanto en el óxido como en el metal. Por tanto, se demuestra que los valores de las propiedades mecánicas seleccionadas son críticos, ya que estos valores deben variar en función del tiempo de oxidación, al variar tanto la composición del metal en la parte externa como en la capa de alúmina.

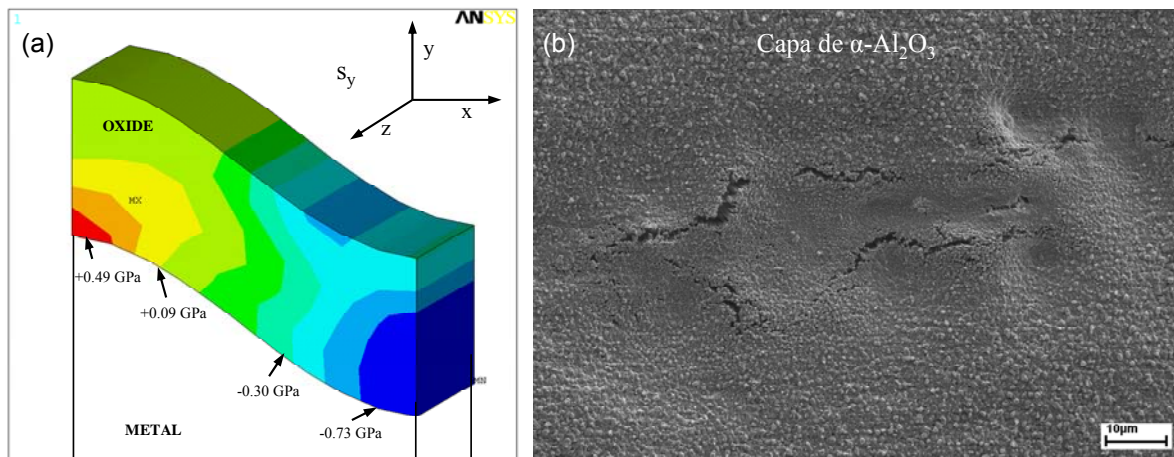


Figura 157. (a) Distribución de tensiones residuales calculadas (FEM) fuera de plano en áreas onduladas de una capa de alúmina, asumiendo un estado libre de tensiones. **(b)** Capa de alúmina formada en Aluchrom YHf (lote HYH) a 1200°C durante 200 h.

La acumulación de tensiones por medio de la diferencia del coeficiente de expansión térmica, se ha detectado al mismo tiempo que la capa de alúmina empieza acumular la tensiones generadas, deformándose plásticamente, en función del periodo de enfriamiento, del espesor del sustrato (deformación tipo-S y deformación de la intercara metal-óxido) y de las propiedades mecánicas del metal-óxido. Se debe señalar que la magnitud inicial de la deformación, observada a temperatura ambiente, debe ser introducida a temperatura de oxidación,

aumentado lentamente con el incremento de la tensión térmica introducida en el periodo de enfriamiento.

La baja plasticidad de la capa de óxido debe ser ampliada de alguna forma a la temperatura de oxidación, por las características observadas y analizadas anteriormente, mientras que en el periodo de enfriamiento, la deformación plástica generada resultará en la nucleación y desarrollo de grietas o desprendimientos. El crecimiento de tensiones a temperatura de oxidación deberá de ser suficientemente grande como para provocar el arrugamiento o la deformación de la capa de alúmina disminuyendo la energía acumulada, aumentado otra vez al disminuir la temperatura por diferencia entre el coeficiente de expansión térmica del metal-sustrato.

Por medio de los resultados obtenidos, se observan dos capas de alúmina diferenciadas, una de morfología planar y otra de morfología ondulada, las cuales muestran cierta habilidad para relajar el nivel de tensiones acumulado en la capa de alúmina. El efecto beneficioso de cada tipo de morfología y su evolución con el espesor de la capa de alúmina, deberá analizarse para largos periodos de oxidación.

8.2.2 MATERIALES NiCoCrAlY

El estudio del comportamiento mecánico de los materiales base níquel investigados indican diferencias importantes entre lotes (lote DCA microestructura fase β ; lote DCB microestructura fase γ ; y lote JRZ microestructura fase β/γ), resaltando la alta cantidad de fase metaestable presente y la diferencia en el mecanismo de transporte a través de la capa de alúmina.

La heterogeneidad de la capa de alúmina observada en este tipo de materiales, les confiere un carácter mucho más complejo que las formadas en aleaciones base hierro, respecto al análisis del comportamiento mecánico óxido-metal. La capa de óxido formada en estos materiales denota un carácter mixto de fases metaestables entre 900°-1100°C, aunque a 1100°C está en función del tiempo y de la composición de la aleación. Además, la alta cantidad de óxidos, voluminosos y extendidos (NiAl_2O_4 , $\text{Ni}(\text{CrAl})_2\text{O}_4$, NiO y CoO), sobre la superficie de la capa de óxido y/o en la intercara metal-óxido, producen un nivel de tensiones

superior que en anteriores materiales, produciendo una mayor distorsión de la estructura hexagonal de la alúmina e imposibilitando deformaciones plásticas y, por tanto, la relajación del nivel de tensiones.

Como se ha desarrollado durante este trabajo, el estado ideal sugerido para el análisis del salto de frecuencia de las líneas R debería contar exclusivamente con estructuras corindón, excluyendo estructuras con alta disolución de iones metálicos en la red del Cr^{3+} sustituido en Al_2O_3 . La mayor similitud encontrada con respecto al comportamiento mecánico de la capa de alúmina se sitúa en los lotes DCA y JRZ, aunque como se ha mostrado, difieren bastante en la morfología y en los mecanismos de transporte. Este material ha mostrado la dificultad del análisis a cortos periodos de oxidación donde se observan varios efectos críticos para el análisis de tensiones en la capa de alúmina, aunque reproducen, en mayor medida, el estado del sistema metal-óxido formado en las muestras TBC: intercara óxido-metal ondulada, irregularidades superficiales y mezcla de óxidos tipo espinelas en la superficie de la capa de alúmina así como en la intercara metal-óxido. Por tanto, la hipótesis de las intercara planas debería de desestimarse para el cálculo de valores de tensiones residuales absolutos, resultando de mayor utilidad como análisis del estado de la capa de alúmina.

Aminzadeh *et al.*, (106) han mostrado resultados para materiales catalíticos tipo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxidados entre 1000°C - 1200°C , en los que se observa una capa de alúmina formada exclusivamente por fase estable a 1000°C y alta presencia de níquel, como espinela del tipo NiAl_2O_4 , embebida en la superficie de la capa de alúmina (sin formar NiO). Christensen *et al.*, (208) calcularon en materiales tipo Ni-20Cr-12Al-01Y (microestructura γ -fase) oxidados a 1150°C , valores de tensiones residuales medias de valor máximo -7 GPa. En ambos casos, la conclusión primordial en periodos de oxidación relativamente bajos, es una alta cantidad de espinelas y fases metaestables presentes en la capa de alúmina, imposibilitando un comportamiento homogéneo y, por tanto, una baja reproducibilidad en los valores medidos a través de la técnica de espectroscopía de fluorescencia.

Respecto a los valores estimados para el cálculo matemático del estado de tensión, existen pocos datos para este tipo de materiales debido al carácter heterogéneo de la capa de alúmina. Siemer *et al.*, (209) han estimado, en el caso

de aleaciones tipo Ni-20%Cr12%Al01%Y, un valor absoluto aproximado de -6,5 GPa, independiente del espesor de la capa de alúmina. Debido a la falta de datos específicos para comparar los valores de tensiones residuales en los lotes estudiados, podemos comparar los valores obtenidos con los mostrados en la revisión bibliográfica, aunque la diferencia en los coeficientes de expansión térmica (por ejemplo, el lote JRZ, al ser un recubrimiento más que una aleación base níquel o cobalto) y el módulo de Young (cada lote exhibe un comportamiento particular frente a la oxidación) discreparían con los resultados absolutos, aunque seguramente el comportamiento sería semejante.

Los resultados que se exponen en la figura 103 para los lotes DCB (Ni-26Cr7Al0.4Y), DCA (Ni-9Cr-20Al0.4Y) y JRZ (Co-28Ni-24Cr10Al0.1Y en % peso) muestran los valores de tensiones residuales en el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1100°C, para periodos cortos de oxidación. El máximo valor obtenido corresponde a 1100°C en el lote DCB, que aumenta hasta situarse alrededor de -7,5 GPa transcurridas 10 horas, comenzando a disminuir con el aumento del espesor de la capa de alúmina. El espesor de la capa de alúmina en este lote es superior al resto, mostrando una capa formada exclusivamente por fase estable alfa, de alta porosidad, en la parte externa, junto a una alta cantidad de mezcla de óxidos. Se ha detectado que la variación de composición de estos óxidos se produce en función del tiempo de oxidación en todos los lotes.

El lote DCA muestra un comportamiento totalmente distinto en la evolución de las tensiones residuales, exhibiendo el máximo alrededor de -5/-5,5 GPa (1 h y 45 horas de oxidación respectivamente). El valor inicial se sitúa a -5 GPa y disminuye continuamente hasta situarse en un valor de -3,5 GPa (10 horas), tras el cual vuelve a aumentar. Este hecho se conecta claramente con la presencia masiva de fase metaestable, observada a cortos periodos de oxidación, la cual comienza a disminuir según aumenta el proceso de oxidación, denotando un mecanismo de transporte hacia el exterior y el interior que posibilita una mayor acomodación de tensiones, según la tendencia observada en la figura 103. Los datos de tensiones residuales muestran una fluctuación enorme para una misma muestra, en base a las irregularidades superficiales.

El lote JRZ muestra el menor valor de tensión residual de todos, alrededor de -3.5GPa (45 h), presentando una gran cantidad de huecos e irregularidades, lo

que produce una mayor cantidad de puntos de liberación de tensiones. Según la morfología observada en este lote, se podría situar como equivalente al lote DCB, con un alto nivel de esfuerzos acumulados, pudiendo liberar parte de esa energía en mayor grado en el lote JRZ. Como en el lote JRZ, el lote DCA a 1100° C (figura 158) muestra áreas con falta de capa de alúmina, hecho significativo de un alto nivel de tensiones residuales en determinadas áreas, donde posiblemente se han localizado óxidos (probablemente mezcla de Ni-Al principalmente) distintos de la alúmina. En la imagen de alta resolución (figura 158b) se observa la presencia de microgrietas en la parte externa de la capa de alúmina, resultado de la liberación de tensiones, posibilitando el desprendimiento de parte de dicha. La relativa alta presencia de estructuras tipo lámina, como en las aleaciones ODS base hierro, en rangos de temperatura donde el crecimiento y la transformación de fases se produce rápidamente, acumulan un estado de tensión muy alto que produce el agrietamiento de la capa de alúmina.

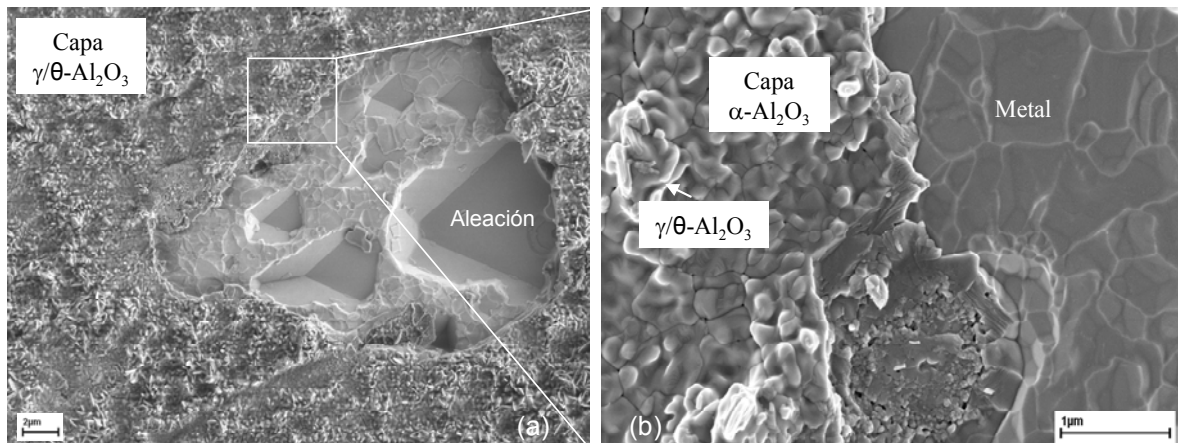


Figura 158. SEM de alta resolución de la superficie del lote DCA a 1100°C oxidada en aire durante 1 hora, mostrando áreas con falta de material y microgrietas alrededor de esta zona.

La difusión hacia el exterior de cationes que muestra este lote, destacada por su morfología del tipo “panal de miel”, produce una mayor heterogeneidad en el tamaño de grano de la alúmina, introduciendo, además, un gradiente de tensiones localizado, crítico para la integridad de la capa de alúmina si existen óxidos o defectos puntuales en la proximidad de estas zonas. En el área desprendida se observan grandes cavidades (triple y cuádruple límite de granos), las cuales deberían estar formadas por óxidos distintos a la alúmina, difundiendo

en esas áreas una alta y rápida cantidad de níquel y produciendo esa ausencia de material debajo de la capa de alúmina (debido a la estabilidad de la estructura tipo lámina acompañada de difusión hacia el exterior de cationes). La presencia inicial de este tipo de estructuras produce una disminución del nivel de tensiones debido a que los granos interiores no producen un aumento lateral tan considerable. La tensión a tracción por el cambio volumétrico reduciría, en principio, el nivel de tensiones posibilitando la relajación de la energía (por grietas o desprendimiento), situándose estas zonas como liberación de tensiones en los siguientes periodos de oxidación.

El mecanismo de transporte observado en el lote DCB en esta temperatura induce un crecimiento exclusivo de la capa de alúmina por medio de la difusión de oxígeno hacia el interior, tras un periodo de oxidación inicial, acumulando un alto nivel de tensiones. Esto ocurre también en el lote DCB en largos periodos de oxidación, cuando se ha estabilizado la presencia de fase estable. Los cambios estructurales y de composición de este tipo de capas de alúmina producen una variación irregular del nivel de tensiones acumulada (213), mucho mayor que la posibilidad de relajar tensiones (procesos de relajación de la energía acumulada) observada en las aleaciones base hierro.

La intercara no plana de este tipo de materiales genera tensiones a tracción, como se ha mostrado en las aleaciones base hierro, derivando en la posible formación de huecos debajo de la capa de alúmina (32), dando lugar a una intercara metal-óxido débil para la aparición de canales de alta difusión de elementos (grietas), permitiendo procesos de difusión dependientes de la temperatura y del tiempo. La influencia o no de la presencia de fase metaestable en este lote debería haber sido comprobada por medio de análisis SIMS, pero se desestimó, en principio, la alta cantidad y estabilidad de estas estructuras a 1100°C en el programa experimental.

La influencia de fase metaestable en este tipo de sistemas queda ampliamente demostrada a menor temperatura (900°-1000°C), donde la capa de alúmina se mantiene con el tiempo formada por una mezcla de fase estable y metaestable de alúmina. Se ha observado a 1000°C, que el valor de tensión residual media es independiente del tiempo de oxidación, mostrando una fluctuación en los valores experimentales. La alta cantidad de fase metaestable

del lote DCA y JRZ, supone los menores valores de tensión residual, como a alta temperatura, sin embargo, en el lote DCB se observan dos órdenes de magnitud mayor en los valores absolutos, cuya capa de alúmina no presenta fases metaestables. El cambio volumétrico de fase metaestable a estable relaja el crecimiento de tensiones a temperatura de oxidación y el crecimiento de tensiones durante el periodo de enfriamiento, como se observa en los lotes DCA y JRZ. Respecto a otras temperaturas, la diferencia entre el CET del metal y del óxido es de menor importancia, sugiriendo que la generación de tensiones a alta temperatura es más relevante. A diferencia de las aleaciones base hierro, la disparidad en el tamaño y en las propiedades mecánicas de los óxidos producidos junto a la capa de alúmina, genera una mayor acumulación de esfuerzos; sugiriendo que la acomodación de cierta cantidad de esfuerzo por el cambio de fase sea posible.

Solamente en el lote DCA se observa, en cortos periodos de oxidación (1 hora), la presencia de fase metaestable, dificultando el cálculo de un valor medio del salto de frecuencia de la pareja de líneas R de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, es decir, con el aumento del periodo de oxidación, se mantiene un orden de magnitud mayor de la intensidad de la pareja de líneas R del ión cromo en $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ respecto a las de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se observa un aumento del nivel de tensiones residual de -1.5 GPa al incrementarse el espesor de la capa de alúmina del orden de 0,2 μm (de 3 a 10 horas de oxidación a 1000°C en aire) pudiendo ser explicado por el crecimiento de la fase estable de la capa de alúmina, manteniendo, a 45 horas, estructuras laminares residuales en la superficie, con un valor de tensión de alrededor de -3 GPa, similar al lote JRZ.

El lote DCB exhibe una topografía similar que la aleación Aluchrom YHf, con fase metaestable localizada sobre las líneas del proceso de pulido, mostrando una superficie más irregular, dispersando los valores obtenidos y produciendo unas líneas de error de más de un 1GPa. Los resultados de los perfiles de concentración y oxidación en dos etapas, muestran unos datos, en principio, confusos respecto al tipo de mecanismo de transporte analizado. Los perfiles de $^{16}\text{O}_2$ para el lote DCB muestran un mecanismo de transporte mixto, hacia el interior de oxígeno y hacia el exterior de cationes; mientras el lote DCA exhibe, predominantemente, un mecanismo hacia el interior de oxígeno. La situación real,

según estos perfiles de concentración, es la formación de una alta cantidad de óxido de cromo en la intercara metal-óxido, en caso del lote DCA, y en la intercara metal-gas, en el caso del lote DCB. El alto nivel de cationes cromo, níquel y cobalto pueden disolverse en la red de la alúmina disminuyendo las distancias interatómicas y aumentando, por tanto, el salto de frecuencia de las líneas R de fluorescencia de la alúmina.

8.2.3 BARRERAS TÉRMICAS TBC

El uso de sistemas tipo TBC-BC se determina por la posibilidad de predecir el comienzo del fallo de estos sistemas por medio del uso de la técnica RFS, evaluando el nivel de tensiones acumulado en la capa TGO por medio de un análisis no destructivo, asegurando así la integridad de recubrimientos para elevada temperatura, principalmente, en componentes de turbinas. Como se ha mostrado para cada lote analizado, la disparidad de composiciones de los componentes, los diferentes tratamientos superficiales y el tipo y forma de deposición de la barrera térmica son críticos para asegurar la integridad del sistema. Para poder desarrollar esta técnica se deberán estandarizar las distintas capas utilizadas en el sistema, pudiendo evaluar mediante el espectro de fluorescencia emitido por la capa TGO.

El tipo de sistemas estudiado comprende un sustrato formado por una superaleación base níquel, un recubrimiento frente a la oxidación tipo NiCoCrAlY (plasma spray), con y sin tratamiento superficial anterior a la deposición de la última capa y un recubrimiento térmico YSZ. Cada sistema de los estudiados difiere entre sí en algún punto, confiriéndoles un carácter distinto frente al análisis de RFS y frente al proceso de oxidación. La capa TGO se forma inicialmente por la interacción de la capa depositada en caliente junto al oxígeno presente en el proceso de proyección térmica por plasma en aire (deposición de microestructura heterogénea tipo “*splat*”), generando una intercara, por lo general, heterogénea, con un alto nivel de defectos, irregular e, inicialmente, con cierto nivel de tensiones a compresión. Además, se ha detectado un tamaño crítico de la capa TGO en la integridad de la muestra, donde el nivel de tensiones acumulado por diferencia en el CET del sistema Sustrato-BC-TGO-YSZ y el acumulado a temperatura de oxidación produce el desprendimiento del recubrimiento de zirconia.

En determinados sistemas, figura 159 (lote KHZ), el fallo estuvo provocado por la presencia de faltas de recubrimiento térmico en la parte curvada de la muestra (defectos superficiales en la zona 1 y 2), donde la acumulación de esfuerzos en la capa TGO se transmitirá a través de la zona mixta Al_2O_3 -YSZ, conectándose a través de zonas las áreas de alta porosidad de los granos columnares YSZ hasta el exterior. Estos defectos también provocan un mayor tamaño de transmisión del oxígeno hacia la capa TGO, implicando un mayor consumo de fase $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (la imagen 159c, muestra la sección transversal de la zona situada entre el punto 1 y 2), en comparación con la zona donde no existen ese tipo de defectos superficiales (imagen 159d correspondiente al área 3). En las microfotográficas se observa que en las zonas 1 y 2, el recubrimiento térmico está desprendido del sustrato, mientras que en la zona 3 se mantiene en contacto.

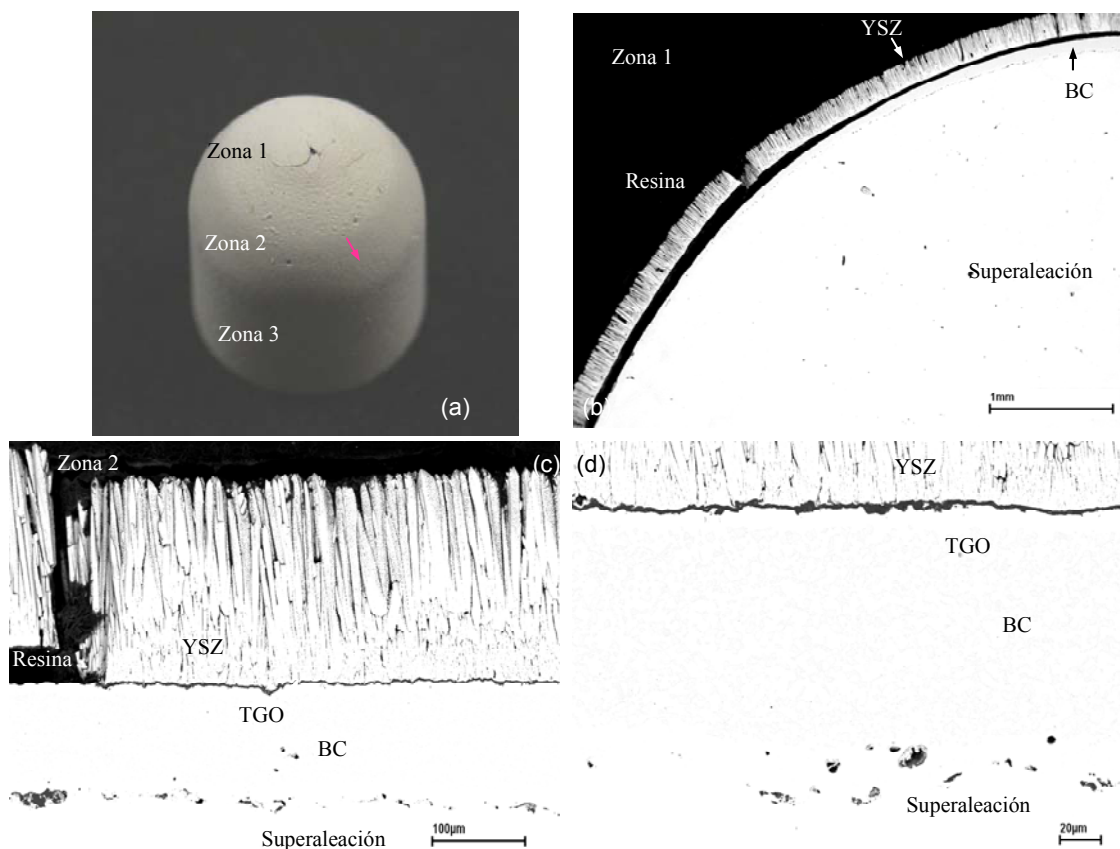


Figura 159. a) Imagen óptica de la muestra KHZ 4 oxidada a 1100°C durante 24 horas, donde el fallo prematuro de la muestra se relaciona con la falta de granos YSZ en el recubrimiento térmico. b-c) Imagen SEM/ EDX de la sección transversal de la muestra en los puntos 1 y 2, c) Imagen SEM de la sección transversal de la muestra en el punto 3.

Como se analizó para este lote, la presencia o acumulación de óxidos voluminosos provocan junto al carácter ondulatorio de la capa TGO, la nucleación de grietas que, según el estado del recubrimiento YSZ, podrán provocar o no el fallo de la muestra. En otros sistemas la formación de grietas ha sido beneficiosa para la durabilidad de la muestra, aunque seguramente la aplicación de algún tipo de esfuerzo mecánico externo provocaría su fallo catastrófico (lote JUW).

En general, todos los recubrimientos analizados muestran irregularidades en la superficie de la capa YSZ, (Ej. figura 107), y se ha detectado que tales irregularidades superficiales pueden estar conectadas de distinta forma, con porosidad y heterogeneidad, de la parte de los granos columnares en contacto con la capa TGO.

En la figura 160, se muestra una distribución de intensidades de la pareja de líneas R del Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el lote KGS oxidado a 1100°C (ciclos de 40 horas), donde se ha observado una alta proporción de este tipo de granos, a la vez que se detectan áreas de alta intensidad espectral de similar tamaño. El tamaño de estas áreas se ha manifestado similar en todos los lotes estudiados, al igual que el tamaño de grano YSZ, siendo este tipo de defectos locales indicativos de la situación de la capa TGO, al transmitir una mayor intensidad de las líneas R y poder analizar los distintos espectros bimodales. Los espectros capturados pueden contener distintas parejas de línea R, las cuales, cuando muestran una diferencia de -3 GPa en el nivel de tensiones, indican zonas de alta acumulación de esfuerzos (ondulación, grietas y/o óxidos de alto volumen), indicando un punto de nucleación del fallo catastrófico.

En esta muestra en concreto, el fallo se produjo en el siguiente periodo de oxidación, que se dedujo al observar en el mapa una alta cantidad de zonas de alta intensidad que denotan un alto gradiente de tensiones en el volumen de la capa TGO analizado: los espectros bimodales de la pareja de líneas R del Cr^{3+} en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ indican tensiones a tracción (normalmente en estas zonas de máxima intensidad, figura 159) y otras bajo tensiones de compresión (comúnmente muestran un bajo nivel de tensiones). Como en anteriores sistemas, estos canales de alta emisión de líneas R muestran una marcada distribución de esfuerzos. En la zona del valle de la capa de alúmina ondulada se observa un nivel de tensiones a compresión, mientras que en las zonas de la colina, se observa un nivel de

tensiones a tracción, pudiendo justificar la distinta intensidad por diferencias de altura y geometrías de la capa de alúmina.

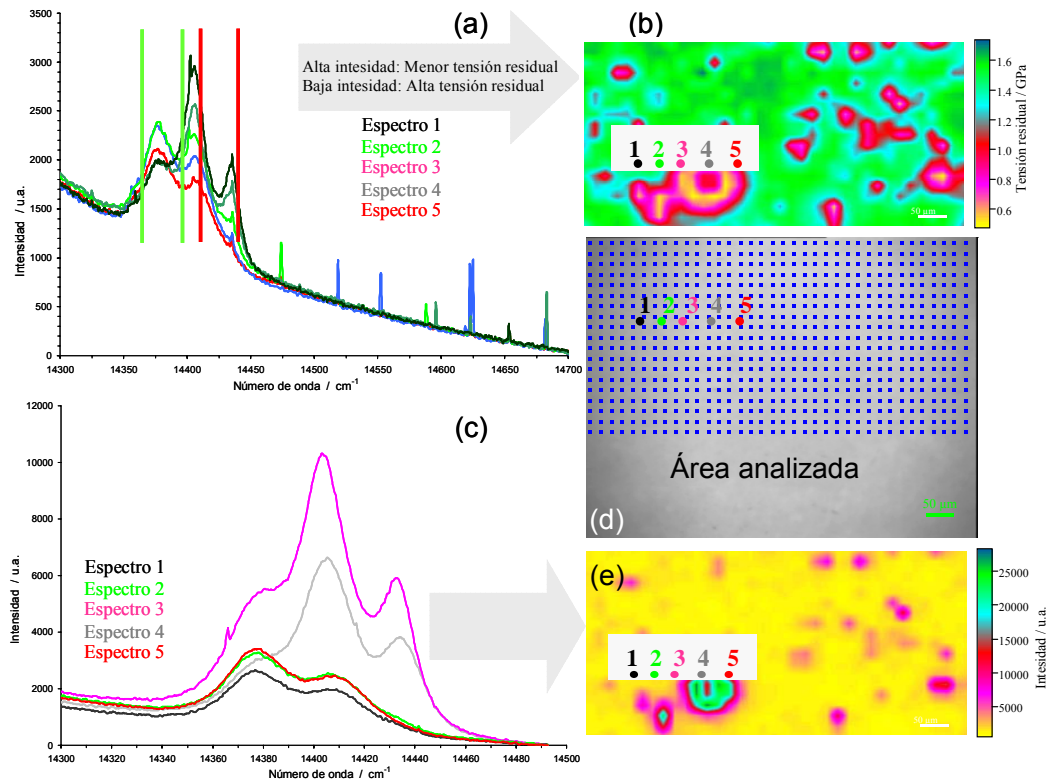


Figura 160. Análisis de la distribución de la intensidad de la pareja de líneas dobles R1 y R2 a través del recubrimiento TBC (imagen óptica de la superficie de la capa de YSZ): **1a)** zonas de alta intensidad de líneas R; **1b)** Análisis de espectros bimodales (lote KGS 1100°C).

Los valores absolutos expuestos del nivel de tensiones residuales se debe interpretar como una indicación del estado de la capa TGO, como en el caso del material base níquel, donde las premisas sobre intercaras plana, capa TGO ondulada y de carácter multifásico formado por distintos óxidos, desviarían la conversión del salto de frecuencia de la pareja de líneas R de fluorescencia en valor de tensión residual medio. En este tipo de intercaras, se produce una desviación de los datos, al obtener, en el mismo espectro diferentes parejas de líneas con una diferencia en el nivel de tensiones calculado de -4 GPa, la acumulación de esfuerzos de compresión y tracción en áreas localizadas, junto al alto volumen de área analizada por estimulación del rayo láser. Un nivel de

tensiones sería asimilable a un área bajo estado de tensión a compresión (área de valle) y otra bajo estado de tensión a tracción (área de la colina).

Esta diferencia en los niveles de tensiones aumenta con el espesor de la capa TGO, aumentando también el valor de FWHM en la pareja de líneas R. Esta situación se mantiene pocos ciclos más, indicando el fallo inminente de la muestra. En varios casos, el recubrimiento ha fallado solamente con el contacto con la muestra. El aumento de los valores de los parámetros de la pareja de líneas R, puede estar influenciado por la alta cantidad de elementos del sustrato y BC que difunde hacia la capa de alúmina. La comparación de este tipo de sistema podría ser extrapolable a los resultados de la aleación Aluchrom YHf (base hierro) y los lotes de material base níquel, el primero por la ondulación de la intercara metal-óxido (espesores tipo lámina) y por la ondulación de la superficie en mayores espesores y, el segundo tipo de materiales, por su carácter multifásico y comportamiento frente a la oxidación similar (difusión de elementos tipo cromo, cobalto, y níquel).

La preparación superficial del BC genera una capa TGO de alto carácter ondulado (hay que señalar que los lotes analizados que no muestran este comportamiento muestran la menor durabilidad frente a la oxidación), como en la aleación Aluchrom, dando lugar a que, en caso del material tipo TBC, muestra un espesor crítico para acumular estados de tensión. Además, la presencia de fases metaestables en los primeros periodos de oxidación indica un efecto beneficioso en la durabilidad de la muestra, introduciendo en la intercara TGO-YSZ una elevada cantidad de microgrietas, porosidad por disminución del volumen ocupado y posiblemente una zona de interdifusión YSZ- Al_2O_3 .

De los sistemas analizados en este trabajo, podemos reseñar los lotes JUW y HWL como los de mayor durabilidad en las condiciones de oxidación estudiadas, resultando los demás de menor resistencia frente a la oxidación, ya sea por una composición inadecuada (alta difusión de elementos minoritarios como renio o de elementos mayoritarios como el cromo o níquel) o una falta en el BC de un adecuado tratamiento superficial anterior a la deposición de la barrera térmica. El lote JUW es el único que reduce el nivel inicial de tensiones residuales iniciales de la capa TGO (-1,5 GPa), cuyo valor es el más representativo en los demás lotes, excepto en el lote JPT, el de mayor valor (-2,5 GPa).

Con el aumento del número de ciclos e independientemente de la temperatura y de la composición del sistema, se muestra una tendencia creciente del nivel de tensiones residuales a compresión, situándose alrededor de -4 GPa, mostrando en todos los casos zonas de alta emisión de fluorescencia donde se observan gradientes de tensiones prácticamente a tracción (-0,5 GPa) y a compresión (-4 GPa). El mayor número de ciclos alcanzado se sitúa en 9000 horas para el lote HWL a 1000°C y 526 horas a 1100°C. La integridad de estas muestras se ha relacionado con la morfología ondulada de la intercara BC-TGO y TGO-YSZ, la existencia de microgrietas y la presencia en los periodos iniciales de fases metaestables (mezcla de fases $\gamma/\theta/\alpha$ -Al₂O₃).

El lote JUW muestra el menor nivel de tensiones residuales media de todos los lotes, que estaría en principio, sin justificar, ya que está totalmente en oposición a la tensión a compresión introducida por la diferencia del coeficiente térmico de expansión entre las distintas capas en contacto. En ambas temperaturas analizadas, el nivel de tensiones a compresión (máximo nivel de -2 GPa) se dirige hacia la zona de tensión a compresión en función del espesor de la capa de alúmina. Las características de este sistema son el carácter ondulatorio de la capa TGO y el desarrollo de microgrietas localizadas o nucleadas alrededor de pequeñas inclusiones de óxidos del tipo Y-Al garnet. El carácter ondulatorio y las microgrietas explicarían la variación de 1 GPa entre medidas en la capa de alúmina, mientras que la disminución del nivel de tensiones se puede entender de la misma manera que en las aleaciones base hierro, por la ondulación y difusión de óxidos en los límites de grano (cierto carácter plástico podría darse en esta morfología) y en la intercara metal-óxido. Además, la desviación introducida en el cálculo de los valores de tensiones residuales por medio del salto de frecuencia de las líneas R, podría modificar el valor obtenido, aunque continuaría disminuyendo en función del espesor de la capa de alúmina.

La morfología no plana de la capa TGO se revela de máxima importancia para la acumulación de esfuerzos bajo niveles tolerables de tensiones, de acuerdo con cálculos FEM en ondas sinodales revisados en la bibliografía. En muestras tipo TBC con recubrimiento de Pt-Al y capa BC-TGO y TGO-YSZ ondulada, los cálculos FEM (simulados directamente de la observación de la microestructura) se han encontrado niveles de tensiones a tracción inducidas durante periodos de

calentamiento y no en periodos de enfriamiento. Este modelo muestra que en la cresta de la onda se produce una separación de la intercara TGO-BC induciendo tensiones de tracción planas, las cuales disminuirían el nivel de esfuerzos a compresión durante el periodo de enfriamiento.

En el rango de temperaturas comprendido entre 1000°-1100°C, el lote HLW ha mostrado la mayor durabilidad durante los distintos tipos de ciclos aplicados, sin detectarse ningún tipo de desprendimiento de la capa cerámica, justificado por el desarrollo de una capa TGO sin ningún tipo de inclusión proveniente del sustrato o BC (pura capa de alúmina), generando una morfología ondulada con una alta presencia de grietas y fase metaestable. El análisis de este lote por medio de RFS indica una alta presencia en toda la muestra de dobles parejas de líneas R de fluorescencia del Cr^{3+} en fase Al_2O_3 , surgidas por varios efectos, la gran cantidad de grietas desarrolladas a través de la capa TGO y la presencia y posterior transformación de fases metaestables en fase estable. La característica que define este proceso se basa en la presencia de fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en largos periodos de oxidación (a 1000°C hasta 3000 horas y a 1100°C hasta 165 horas), cuya presencia y transformación provoca un gradiente de tensiones a través de la capa TGO y, a su vez, puede provocar la aparición de grietas y porosidad por el esfuerzo de tracción introducido en el cambio de fase.

La posible acomodación de la energía almacenada por el crecimiento de tensiones es más evidente que en otros lotes, al existir una alta cantidad de defectos tipo grieta o porosidad que permiten la liberación de parte de la energía almacenada. La morfología ondulada y la aparición de defectos puntuales por procesos de cambio de fase conllevan la nucleación de tales grietas, cuyo tamaño ha sido analizado, exhibiendo una dependencia del tamaño con el tiempo de oxidación (220). El análisis de la sección transversal de este lote muestra la acumulación masiva de estructuras tipo lámina en la parte externa de la capa de alúmina, mostrando posteriormente una amplia zona de interdifusión entre capa TGO-YSZ (figura 161), además de la localización de la porosidad alineada en la parte externa de la capa TGO.

Las grietas se desarrollan principalmente en la intercara metal-óxido, pudiendo ser bloqueadas por la ondulación de la propia capa TGO, resultando siempre crítico su desarrollo en las zonas mixtas de TGO-YSZ (figura 161). Por

tanto, el cambio volumétrico $\theta/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ observado en la capa TGO desarrolla una alta porosidad actuando como puntos preferenciales para formar micro-grietas, las cuales no supondrán un detrimento en la durabilidad del sistema, hasta que alcancen, en principio, un desarrollo catastrófico. La heterogeneidad de este lote respecto a los espectros obtenidos ha mostrado cierta inestabilidad estructural en la capa TGO, manteniendo constante el valor absoluto de tensión residual, aunque la fluctuación de los valores es notable. Los espectros bimodales analizados constan de una pareja de líneas de alto salto de frecuencia (alto valor de tensión a compresión) y un bajo salto de frecuencia (cercano a un estado de tensión a compresión). La irregularidad de la capa TGO no ha podido aclarar si el gradiente de tensiones se relaciona a la alta rugosidad observada y/o al cambio de fase asociada finalmente a la alta porosidad y nucleación de microgrietas.

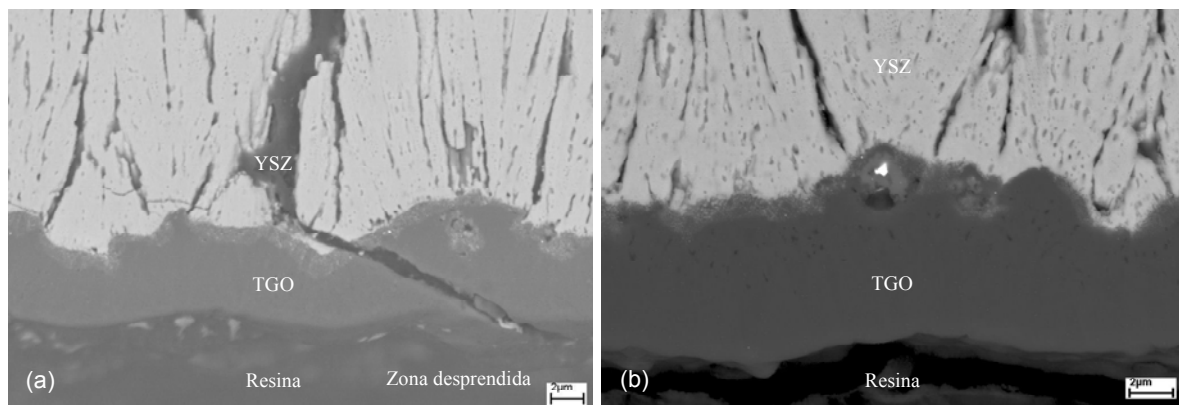


Figura 161. Imagen SEM-EDX de la capa TGO-YSZ del lote HLW oxidado a 1100°C después de mostrar el desprendimiento de parte del recubrimiento térmico. **a)** se observa una grieta a través de la capa TGO-YSZ conectada con la capa YSZ y **b)** Una alta cantidad de estructuras tipo lámina se forman en la parte externa de la capa TGO.

El análisis de los componentes de turbina, lotes JPT y KGS, ha mostrado un comportamiento frente a la oxidación bastante pobre, debido a la falta de una adecuada preparación superficial de la superficie del BC (oxidación interna y falta de ondulación en la intercara BC-TGO, figura 162), a la vez que a una inapropiada composición del BC (alto contenido de renio). En lotes anteriores, se ha comentado el efecto beneficioso de la curvatura de la intercara BC-TGO en la integridad de la muestra, ya que produce una cierta habilidad para disminuir la

acumulación de esfuerzos por medio de grietas, que son bloqueadas por la ondulación de la capa (figuras 110 y 121, por ejemplo). Sin embargo, si la intercara resulta plana, la formación y el desarrollo de grietas se traduce en una separación de la intercara BC-TGO, reduciendo la durabilidad del sistema además, la porosidad interna o nucleación de óxidos voluminosos produce una alta inestabilidad en el desarrollo de las grietas comentadas.

El alto contenido de óxidos formados por elementos del BC y la alta difusión de elementos del sustrato en forma de compuestos intermetálicos, indican la pobre protección del recubrimiento térmico, produciendo un gradiente de tensiones localizable en la capa TGO. Este tipo de óxidos voluminosos han sido identificados, como en anteriores lotes, como del tipo ternario y/o cuaternario con parámetros de red similares a espinelas del tipo NiCo_2O_4 , conteniendo otras impurezas como cromo y aluminio. La presencia de un alto contenido de compuestos del tipo $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ tampoco resulta beneficioso al coalescer en grandes óxidos anulando un posible efecto beneficioso.

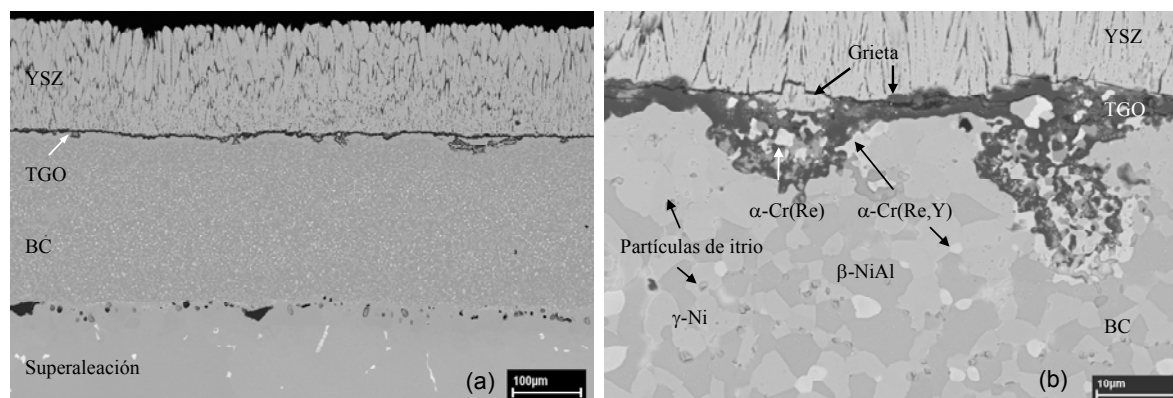


Figura 162. Imagen SEM y análisis EDX de la composición del álabe de turbina (JPT 21 lote) a 1100°C durante 40 horas en aire. La formación de voluminosos compuestos intermetálicos en la intercara BC-TGO producen la propagación de grietas a través de la intercara TGO-YSZ.

La presencia de elementos metálicos, como renio, tántalo y titanio en las zonas de oxidación interna, provocan una variación en las propiedades mecánicas de las zonas adyacentes, bloqueando en parte el desarrollo de grietas a través de la intercara metal-óxido, desviando la propagación de tales grietas hacia la intercara TGO-YSZ, reduciendo drásticamente el carácter protector del

recubrimiento (acumulación de daño en la intercara). Estos óxidos provocan un gran aumento del volumen cristalino, tendiendo a causar una alta razón de Piling Bedworth (PBR), aumentando el nivel de tensiones localizada en tales regiones.

En este tipo de materiales ha sido localizada una alta cantidad de espectros bimodales distribuidos en toda la muestra, exhibiendo una tendencia al aumento de los parámetros de fijación de la pareja de líneas R (FWHM en concreto), llegando incluso a la imposibilidad de distinción de la pareja de líneas R, mostrando un espectro continuo. Este tipo de espectros denotan un alto contenido de gradientes de tensiones localizadas formados, ya no por un doblete de parejas de líneas R, sino de más de tres o cuatro parejas de líneas.

Es reseñable la falta de homogeneidad en la durabilidad de las muestras, dependiendo prácticamente de la duración del ciclo. Largos periodos de oxidación provocan el fallo prematuro de la muestra, resultando de mayor integridad para la muestra los ciclos cortos. En ambos lotes se observó el desprendimiento de la parte convexa en los primeros ciclos de oxidación, incluso tras la primera exposición, imposibilitando la comparación de resultados en función de la curvatura de ambas caras. Sin embargo, la curvatura de los lotes de barras estándar es similar a la curvatura de ciertas muestras de componentes de turbina (en función de la posición inicial en álabe inicial), habilitando una comparación entre distintas conformaciones de lotes.

9. CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del estudio experimental de este trabajo de investigación se indican a continuación.

1. La formación de una protectora capa de alúmina sobre la superficie de un sustrato metálico, ya sean aleaciones del tipo $M(Fe,Ni)CrAlY$ o en un recubrimiento del tipo $CoNiCrAlY$, ocurre a través de la transformación de fases metaestables en fase estable de la alúmina, en condiciones de oxidación a elevada temperatura (800° - $1200^{\circ}C$). La composición y morfología de la capa de alúmina depende directamente de la composición del sustrato, de las condiciones de oxidación (temperatura, tiempo, y atmósfera oxidante) y de las condiciones del tratamiento superficial del sustrato.
2. La topología de la capa de alúmina formada sobre la superficie del sustrato se produce de dos formas diferentes, una primera forma se desarrolla con una superficie plana en aleaciones base hierro (tipo ODS) y base níquel, mientras que la segunda forma se desarrolla con una superficie marcadamente ondulada en aleaciones Aluchrom YHf y sistemas TBC. Los tipos de mecanismos de relajación de los esfuerzos acumulados durante los periodos de enfriamiento y la preparación superficial del sustrato metálico o recubrimiento, determina la topología de la capa de alúmina y del metal.
3. La coexistencia de fases $\gamma/\theta/\alpha-Al_2O_3$, en las aleaciones base hierro, en un rango de temperaturas comprendido entre 800° - $1000^{\circ}C$, se concentra alrededor de óxidos formados localmente (Fe_2O_3) y alrededor de los defectos superficiales producidos durante el proceso de fabricación estándar, ya sea laminación en caliente o desbastado superficial. En el resto de los lotes analizados, ya sea aleaciones base níquel o muestras TBC, la capa de alúmina o capa TGO con una composición de carácter heterogéneo (Al_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , y espinelas (Ni , Cr) AlO), se observa mayormente la presencia de fases $\theta/\alpha-Al_2O_3$ distribuida homogéneamente en la intercara TGO-YSZ.
4. La morfología de la capa de alúmina muestra básicamente tres tipos de estructuras en función de la fase predominante: la fase $\gamma-Al_2O_3$ se desarrolla en

forma de granos alargados; la fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, se desarrolla en forma de láminas finas y la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se desarrolla en forma de granos equiaxiales. Los granos de las fases metaestables crecen hasta el colapso de la estructura espinela predominante, transformándose en la fase estable alúmina alfa según las condiciones de oxidación.

5. La estabilidad de las fases metaestables se ha observado puntualmente hasta temperaturas de 1100°C en aleaciones base hierro, aunque la influencia en la cinética de crecimiento de la capa de óxido se limita a una temperatura de 1000°C, según la composición de la aleación. En los lotes de aleaciones base níquel y muestras tipo TBC, hasta una temperatura de 1100°C, se detecta una influencia mayor de las fases metaestables en la cinética de crecimiento de la fase alúmina alfa.

6. El desarrollo de la capa de alúmina está controlado a través del mecanismo de crecimiento de fases metaestables a temperaturas $\leq 900^\circ\text{C}$, por medio de la difusión de cationes aluminio hacia la intercara alúmina-gas. Sin embargo, en un rango de temperaturas superiores, el cambio de mecanismo de crecimiento asociado al proceso de transformación de fases metaestables en estable, se relaciona con la difusión hacia el interior de oxígeno a través de los límites de grano y, en menor medida, a través de los propios granos de alúmina.

En las aleaciones base hierro (lote HZH) y base níquel (lote DCA), se observa un comportamiento diferente en el rango de temperaturas 1000°-1100°C, donde la morfología superficial tipo panal de miel “*honeycomb*”, se relaciona con un mecanismo de crecimiento mixto correspondiente a una difusión de cationes hacia el exterior y de iones hacia el interior.

7. El crecimiento de la capa de alúmina esta acompañado inicialmente de otros óxidos menos estables termodinámicamente. Dependiendo de la composición de los lotes de las aleaciones y barreras térmicas, se ha observado el crecimiento de capas de alúmina con una alta proporción de óxidos situados en la intercara TGO-BC y capa de óxido-gas, del tipo Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CoO , y NiAl_2O_4 . En los sistemas TBC, se ha observado la difusión de elementos como renio, wolframio y tántalo, formando compuestos intermetálicos de gran tamaño y

perjudiciales para la integridad del sistema debido a su nucleación en la intercara BC-TGO.

8. Los elementos minoritarios o impurezas presentes en aleaciones base hierro (Mg, Y, Zr, y Ti) difunden hacia la capa de alúmina formando óxidos del tipo espinelas como MgAl_2O_4 , $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, y $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z$.

A partir de 900°C , y en aleaciones base hierro, la rápida difusión de magnesio hacia la parte externa de la capa de alúmina (MgAl_2O_4), induce al desarrollo de porosidad, vacantes y microgrietas, hecho relacionado con la disminución del nivel de tensiones a compresión, la formación de una intercara metal-alúmina ondulada y una deformación plástica elevada (aleación Aluchrom YHf). La mayor proporción de magnesio se sitúa en las zonas con una acumulación de fases metaestables elevada, relacionada con un mecanismo de difusión catiónica hacia el exterior.

La formación de óxidos de ítrio se detecta en la mayoría de las muestras analizadas, inducido por el coeficiente de difusión y afinidad por el oxígeno elevado, modificando el mecanismo de transporte. La nucleación de los óxidos de ítrio en los límites de grano (vías rápidas de difusión) produce la supresión de la difusión hacia el exterior de los cationes aluminio y da lugar a la difusión de iones oxígeno hacia el interior de la capa de alúmina, reduciendo la velocidad de crecimiento y obteniendo una adherencia mayor de la capa del óxido al sustrato (*“peening effect”*). Según el tipo de espinela formada, ya sea $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), YAH (YAlO_3), YAP (YAlO_3) o YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), su localización podrá producirse en la capa de alúmina, en la intercara metal-capas de alúmina o capa de alúmina-gas, mostrando una topología plana.

9. Se han podido realizar medidas de los valores medios de tensión residual a temperatura ambiente, distribución de gradientes de esfuerzos a través de la capa de alúmina, grietas, defectos superficiales, caracterización de las fases metaestables de la alúmina e identificación de distintos óxidos por medio de la técnica RFS. Se ha comprobado que el análisis y el estudio de las líneas R de fluorescencia de Cr^{3+} en las capas de alúmina formadas sobre una aleación, es aplicable a capas TGO formadas en muestras TBC.

Este método complementario de análisis de capas de alúmina se desarrolla hacia la predicción del fallo de la capa protectora de alúmina por medio del estudio espectroscópico de las dobles parejas de líneas R Cr^{3+} en Al_2O_3 y su relación con los gradientes de tensiones en la capa TGO, deformaciones plásticas y caracterización de óxidos por medio de espectroscopía Raman. El estudio de los parámetros de ajuste espectroscópicos de las líneas R, ya sea el salto de frecuencia, la intensidad relativa o el ensanchamiento de la pareja de líneas R (FWHM), varían con el tiempo de oxidación en todos los lotes, asociado al aumento de los gradientes de esfuerzos a través de la capa TGO.

10. Los resultados indican que la mayor parte de los esfuerzos a compresión acumulados en la capa de alúmina se generan durante el periodo de enfriamiento. Durante la exposición a temperatura de oxidación, los esfuerzos a compresión se ven minimizados por ciertos mecanismos que aún no están confirmados. Por tanto, las propiedades de termofluencia del metal, directamente relacionadas con el espesor del metal y la capa de alúmina, determinarán el nivel de tensiones residual de la capa de alúmina. La velocidad de enfriamiento tiene un efecto muy marcado en espesores tipo lámina y en aleaciones de forja, siendo insignificante o débilmente dependiente en el caso de aleaciones ODS.

11. Independientemente del tipo de material estudiado, el crecimiento de las tensiones a compresión se sitúa alrededor de un valor de 1,5 GPa en los primeros periodos de oxidación. Transcurrido cierto periodo de oxidación, se observa una transición en el crecimiento de tensiones de compresión a tensiones de tracción, excepto para la aleación PM 2000 (ODS) de espesor 2 mm. En los lotes de Aluchrom YHf y espesores menores, la transición podría explicarse por medio de la disminución del contenido de aluminio en el sustrato y la correspondiente reducción del CET del metal.

En general, el efecto de termofluencia depende de la temperatura y del tiempo de oxidación, dando lugar a una compensación de las tensiones a temperatura de oxidación, por medio del equilibrio entre el crecimiento de las tensiones por el propio proceso de crecimiento y la relajación de tensiones por

medio de los procesos de deformación plástica. En temperaturas de 1200°C, se observa un incremento en el valor del crecimiento de las tensiones que se reduce durante el periodo de enfriamiento por el efecto de la termofluencia del sustrato.

12. Las premisas propuestas para el cálculo de tensiones residuales pueden resultar imprecisas para determinadas consideraciones geométricas, como en el caso de superficies e intercaras onduladas (no planares) e inclusiones de irregularidades o microgrietas. Asimismo, la variación del coeficiente de expansión térmica de la capa de óxido dependerá de la composición de la misma, dando lugar a que la presencia de distintos óxidos influyan directamente en las medidas de esfuerzos localizados.

13. El nivel de tensiones residuales medias en las muestras tipo TBC indican que, transcurrido un periodo de tiempo determinado, el nivel de tensiones residuales se sitúa en un valor constante, alrededor de -4 GPa. El valor del nivel de tensión residual es independiente del tiempo de oxidación, se relaciona, más bien, con un espesor de la capa TGO crítico para la integridad del sistema. En función de las condiciones de oxidación, se observa un periodo de transición, determinado por la presencia de fase metaestable, la nucleación de grietas, la adherencia de la capa TGO al metal y la amplitud de la ondulación de la capa TGO.

El tratamiento superficial del BC, anterior al depósito de la capa YSZ, resulta crítico para la integridad del sistema, ya que se han detectado diferencias sustanciales en la resistencia frente a la oxidación entre las caras cóncava y convexa de un mismo componente de turbina.

14. La formación masiva de fase metaestable en la capa TGO resulta beneficiosa para la durabilidad de los sistemas estudiados. La presencia de estas fases está acompañada por la nucleación de grietas, la formación de porosidad, la generación de esfuerzos a tracción y la formación de zonas mixtas de Al_2O_3 - ZrO_2 . La presencia de cierta cantidad de fase metaestable en una capa de alúmina formada mayoritariamente por fase alúmina alfa, disminuye la acumulación de esfuerzos de compresión. Se puede determinar que el cambio volumétrico asociado al proceso de transformación de fase, conlleva la

generación de tensiones a tracción, la aparición de microgrietas y porosidad, lo que posibilita la relajación de los esfuerzos acumulados durante el proceso de oxidación y los periodos de enfriamiento. En todos los lotes analizados, cuando existen en una misma muestra áreas con una mezcla de fase metaestable y estable y áreas formadas solamente de fase estable, se observa una variación de más de un 1 GPa en el nivel de tensión residual a compresión acumulado en la fase estable. Es decir, la presencia de fases metaestables en los primeros periodos de oxidación modifica el estado de la capa de alúmina según la cantidad de fase metaestables presente y, posiblemente, la rapidez con que se produce la transformación de fases.

10. BIBLIOGRAFÍA

1. J. Herbelin, M. Mantel and J. Cogne, *Future Trends of FeCrAl Alloys for Automotive Catalytic Converters to Reach Mass Production*, in Proc. Int. Conf. on Metal Supported Automotive Catalytic Converters, 1997. p. 79-92, Werstoff-Informationsgesellschaft GmbH Frankfurt.
2. M. Schütze, *Protective Oxides Scales and Their Breakdown*, 1997. ISBN 3-8169-1857-1.
3. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. John Wiley and Sons, New York, 1988 ISBN 1-85166-154-9.
4. W. J. Quadakkers, K. Schmidt, H. Grübmeier and E. J. Wallura, Composition, Structure and Protective Properties of Alumina Scales on Iron-Based Oxide Dispersion Strengthened Alloys. *Materials at High Temperatures*, 1992. **10**(1).
5. H. J. Frost, M. F. Ashby, *Deformation Mechanism Maps*. Pergamon Press, 1982.
6. B. A. Pint, A. G. Garrant-Reed and W. J. Hobbs. *Materials at High Temperature*, 1995, **13**(3).
7. W. J. Quadakkers, A. Elschner, W. Speier, and H. Nickel, *Composition and Growth Mechanisms of Alumina Scales on FeCrAlY Based Alloys Determined by SNMS*. *Applied Surface Science*, 1991, **52**: p. 271-287.
8. J. Benjamin, in *Proceedings New Materials by Mechanical Alloying Technique*, 1990 (Ed. E. Arzt) L. Schulze DGM Oberursel: p.1.
9. F. Starr and A. White, *Pressurised Heat Exchangers for Operation at 1100° C*. *Materials for Advanced Power Engineering*, 1994.
10. G. Korb, in *Proceedings New Materials by Mechanical Alloying Technique* (Ed. Arzt) L. Schulze DGM Oberursel. 1990: p. 175.
11. N. Birk, G H. Meier, *Introduction to High Temperature*, Oxidation of Metals, 1983. ISBN 0-7131-3464-X.
12. Y. Hou, the Peggy, *Impurity Effects on Alumina Scale Growth*, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003. **86**(4): p. 660-680.
13. J. P. Sauer, R. A. Rapp and J. P. Hirth, *Oxidation of Iron-Manganese-Aluminium Alloys at 850° and 1000° C*, *Oxidation of Metals*, 1982. **18**: p. 285-294.
14. V. K. Tolpygo and D.R. Clarke, *Acta Materiala*, 1998. **42**(14): p. 5153-5166.
15. C. Wagner, *Zeitung für physikalische Chemie*, 1933 B.21: p. 25-41.

16. C. Wagner, Journal of the Electrochemical Society, 1956. **103**(10): p. 571-580.
17. C. Wagner, Journal of the Electrochemical Society, 1952. **99**(10): p. 369-380.
18. P. Kofstad, Nonstoichiometry, *Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, 1972, ed., Wiley, New York.
19. W. J. Quadakkers and M. Bennett, Materials Science and Technology, 1994. **10**: p.126-131.
20. W. J. Quadakkers et al., *Growth Mechanisms of Oxide Scales on ODS Alloys in the Temperature Range 1000-1100° C*, Werkstoffe und Korrosion, 1990. **41**: p. 659-668.
21. D. Naumenko, *Effect of Metallurgical Chemistry and Service Conditions on the Oxidation Limited Lifetime of FeCrAl-based Components*, 2001. Tesis Doctoral.
22. W.J. Quadakkers and K. Bongartz, Werkstoffe und Korrosion, 1994. **45**: p. 232-241.
23. H. V. Atkinson, *Development of Grain Structures in Nickel Oxide Scales. Invited Paper at Conference on Scale Growth*. Materials Science and Technology, 1988, **4**: p. 1052-1063.
24. I. Levin et al., *Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and the Transition Sequences*, Journal of Metallic Ceramic Society. 1998, **81**(8): p. 1995-2012.
25. S. J. Wilson, *Phase Transformation and Development of Microstructure in Bnoehmite - Derived Transitions Alumina*, Proc. Br .Ceramic Soc. 1979. **28**.: p. 281-294.
26. B. B. Lippens et al., *Study of Phase Transformations during Calcinations of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction*, Acta Crystallography. 1964, **17**: p. 1312.
27. J. Klöwer, Materials and Corrosion, 1998. **49**: p. 758.
28. H. E. Evans and M. P. Taylor. Surface and Coatings Technology, 1997. (94-95): p. 27.
29. W. J. Quadakkers and L. Singheiser, Materials Science Forum, 2001. (369-372): p.77-92.
30. W. J. Quadakkers, T. Malkow, H. Nickel, Czyrska-Filemonowicza A. in Procedure 2nd international on Heat Resistant Materials, 1995, Gatlinburg, p.61.
31. S. J. Bull, Oxidation of Metals, 1998. **49**: p. 1-17.
32. A. G. Evans, G. Crumley, R .E. Demaray, Oxidation of Metals, 1983. **20**: p. 193-216.
33. H. E. Evans. Material Sciences Engineering, 1995. **203**: p. 117-127.
34. K. Messaoudi, A.M. Huntz, L. Di Menza, Oxidation of Metals, 2000. **53**: p. 49-75.
35. M. Li, T. Li, W. Gao, Z. Liu, Oxidation of Metals, 1999. **51**: p. 333-351.

36. V. K. Tolpygo, J.R. Dryden and D.R. Clarke, *Acta Materiala*, 1998. **46**: p. 927-937.
37. S. J. Saunders, H.E. Evans, M. Li, D. Gohil, and S. Osgerby, *Oxidation of Metals*, 1997. **48**: p. 189-200.
38. C. Mennicke, D. R. Clarke, M. Rühle, *Oxidation of Metals*, 2001. **55**: p. 551-569.
39. P. F. Torterelli, K.L. More, E. D. Specht, B.A. Pint, and P. Schack, *Materials at High Temperature*, 2003. **20**: p. 303.
40. G. C. Wood, J. Stringer, *Journal of Physique IV*, 1993. **3**: p. 65-74.
41. H. E. Evans, R.C. Lobb. *Corrosion Science*, 1984. **24**(3): p. 209-222.
42. H .E. Evans, *Stress Effect in High Temperature Oxidation of Metals*, *International Materials Review*, 1995. **40**(1): p. 1-40.
43. M. Schütze, *Corrosion and Environmental Degradation*, 2000. Volume I. WILEY- VCH.
44. M. Schütze. *Corrosion and Environmental Degradation*, 2000. Volume II. WILEY- VCH.
45. M. Hollanz. *Spannungsentwicklung in Aluminumoxidschichten auf metallischen*, 1997. *Hochtemperaturwerkstoffen*
46. R. Muñoz Arroyo, *“Relación entre el Coeficiente Térmico de Expansión y la Micro estructura en las Aleaciones Tipo MCrAlY”*, 2003 Tesis doctoral (UCM).
47. V. Hauk. *X- Ray Anal.*, 1992. **35**: p. 449-460.
48. I. C. Noyan, T.C. Huang, and B.R. York, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 1995. **20**: p. 125-177.
49. V. Hauk, *Structural and Residual Stress Analysis by Non-Destructive Methods*, 1997. ISBN 0-444-82476-6.
50. V. Hauk, H.Hougardy, E.Macherauch, *Residual stresses: Measurement, Calculation, Evaluation*, 1991. DGM, Informationsgesellschaft Verlag, Oberursel.
51. G. C. Rybicki and J.L.Smialek. *Oxidation of Metals*, 1989. **31**: p. 275
52. H. Oechsner, W. Bock, M. Kopnarski and M. Müller, *Mikrochim Acta*, 2000. **133**: p. 69-73.
53. Hans Oechsner and M. Müller, *Journal Vacuum Sciences Technology*, 1999. A 17: p. 6.
54. D. Naumenko and W.J. Quadakkers, *Report Forschungszentrum Jülich*, 2002. Jül-3948, ISSN 0944-2952.

55. W.J. Quadakkers, A. Elschner, H. Holzbrecher, and H. Nickel, Analysis of Composition and Growth Mechanisms of Oxide Scales on High Temperature Alloys by SNMS, SIMS and RBS. *Mikrochimica Acta*, 1992. **107**: p. 197-206.
56. E. S. Etz. et al., *Raman Microprobe: Principle and Applications*, in *Scanning Electron Microscopy*, 1979. (I) SEM Inc., AMF O'Hare, IL 60666 USA.
57. D. Renusch, M. Grimsdithchg, J. D. Jorgense and J. Hodges, *Pressure Dependence of Cr^{+3} Fluorescence in θ -Alumina*, *Oxidation of Metals*, 2001. **56**(3/4).
58. D.M. Lipkin, H. Schaffer. *Journal of the Applied Physics*. Let. 70, 1997. **19**.
59. G.J. Piermarini, S. Block. J. D. Barnett and R. A. Forman, *Calibration of the Pressure Dependence of the R1 Ruby Fluorescence Line to 195 Kbar.*, *J. of the Applied Physics*, 1975. **46**(6): p. 2774-2780.
60. A. Jayaraman et al., *Diamond Anvil Cells and High-Pressure Physical Investigations*, *Reviews of Modern Physic*, 1983. **55** (1): p. 65-108.
61. Q. Ma and D. R. Clarke, *Stress Measurement in Single Crystal and the Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence*, *Journal of the American Ceramic. Society*, 1993. **76**(6): p.1433-40.
62. L. Grabner et al., *Spectroscopic Technique for the Measurement of Residual Stress in Sintered Al_2O_3* , *Journal of the Applied Physics*, 1978 . **49**(2): p. 580-583.
63. A. L. Schawlow et al., *Fine Structure and Properties of Chromium Fluorescence in Aluminium and Magnesium Oxide*, in *Advances in Quantum Electronics*, 1961. p 50-64. Edited by J.R. Singer.
64. Sugano and Y. Tanabe, *Absorption Spectra of Cr^{+3} in Al_2O_3* , *Journal of the Physic Society*, 1958. **13** (8): p. 880-910.
65. D. P. Nelson and D. Sturge, *Relation between absorption and emission in the region of the R lines of ruby*, *Physical Review*, 1965. **137**(4): p. 1117-1127.
66. R. A. Forman, *Pressure Measurement Made by The Utilization of Ruby Sharp-Lines Luminescence*, *Science* 1972. **176**: p. 284-285.
67. D. M. Lipkin, D. R. Clarke, *Measurement of the Stress in Oxide Scales Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys*. *Oxidation of Metals*, 1996. **45**:p. 267.
68. D. M. Lipkin and D. R. Clarke, *Measurement of the Stress in the Oxide Scales Formed by Oxidation of Alumina-Forming Alloys*, *Corrosion of Metals*, 1996. p. 267-273.

69. Q. Ma and D. R. Clarke, *Optical Fluorescence from Chromium Ions in Sapphire: A Probe of the Image Stress*. Acta Metallurgica. Materialia, 1993. **41**(6): p.1811-1816.
70. S. E. Molis and D. R. Clarke, Measurement of the Stress Using Fluorescence in an Optical Microprobe: Stress Around Indentations a Chromium-Doped Sapphire. Journal of the American Ceramic. Society, 1990. **73** (11): p. 3189-3194.
71. H. Yu and D.R. Clarke, *Effect of Codoping on the R-Line Luminescence of Cr³⁺ Doped Alumina*, J. American Ceramic Society, 2002. **85**(8): p. 1966-1970.
72. R. Jankowiak et al. Materials Science and Engineering, 2000. A 281: p. 45-55.
73. J. A. Nychka and D. R. Clarke, Surface and Coating Technology, 2001. p.146-147.
74. J. A. Nychka, D. R. Clarke, E. Jordan, M. Gell, V. Sergo, K. S. Murphy et al., *NDE Assessment of TBCs: An Interim Report of A Photo-Stimulated Luminescence Round Robin Test*, Surface and Coating Technology, 2003. **163-164**: p. 87-94 .
75. H. J. Grabke, *Oxidation of NiAl and FeAl*, Intermetallics, 1999. **7**:p.1153-1158.
76. D. Naumenko and W. J. Quadakkers, Effect of Theta Alumina Formation on the Growth Kinetics of Alumina Forming Superalloy, Oxidation of Metals, 1996. **46**(5/6).
77. B. Henderson and G. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, in Oxford Science Publications, 1989. Oxford University Press, N.Y.
78. A. B. Kulinkin, S. P. Feofilov, and R. I. Zakharchenya, *Luminescence of Impurities 3d And 4f Metal Ions in Different Crystalline Forms of Alumina*, Physics of the Solid State, 2000. **42**(5): p. 835-838.
79. I. Levin and D. Brandon. Journal of the American. Ceramic Society, 1998. **81**(8): p. 1995-2001.
80. Q. Wen, D. Lipkin and D. R. Clarke, *Luminescence Characterization of Chromium Containing θ -Alumina*, Journal of the American. Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3345-3348.
81. R. I. Zakharchenya, in Journal of the Matter Science, 1994. **29**: p. 2806.
82. R. Zhou and R. Snyder, *Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Alumina*, Acta Crystallography, 1991. B47:p. 617-630.
83. T. An, H. Guan, X. Sun and Z. Hu, *Effect of The Theta Alumina Transformation in Scales on the Oxidation Behavior of a Nickel Base Superalloy with an Aluminide Diffusion Coating*, Oxidation of Metals, 2000. **54**(3/4).

84. A. Dimyati, H. J. Penkalla, P. Untoro, D. Naumenko, W. J. Quadakkers, J. Mayer. *High temperature Oxidation of FeCrAl Alloys: The Effect of Incorporation in the Alumina Scale*, Zeitschrift für Metallkunde, 2003. **94**: p. 180-187.
85. A. Atkinson, D.R. Clarke, and S.J. Webb, *Mapping of Residual Stress Using Optical Microprobe in Alumina Films Formed by Thermal Oxidation of NiAl*, Material Science and Technology, 1998. **14**:p. 531-534.
86. P. Deren, M. Malinowski, and W. Streck, *Site Selection Spectrums of R^{+3} in $MgAl_2O_4$ Green Spinel*, Journal of Luminescence, 1996. **68**: p. 91-103.
87. R. Herzog, H. Schuster, and F. Schubert, H. Nickel, Report Forschungszentrum Jülich, 1997. Jül-3485 ISSN 0944-2952.
88. Y. S. Touloukian, Thermo physical Properties of Matter, 1977. **13**, IFI/Plenum.
89. G. C. Wood and F. H. Scott, in Proc. Int. Conference on High Temperature Corrosion, 1983. NACE **6**(2-6): p. 227-250.
90. K. Prasanna, A. Khanna and W.J. Quadakkers. Oxidation of Metals, 1996. **46** (5/6).
91. J. Jedlinski, G. Borchardt, and S. Mrowec, *Transport Properties of Alumina Scales on β -NiAl Intermetallic*. Solid State Ionic, 1992. **50**(1-2): p. 67-74.
92. W. J. Quadakkers, D. Naumenko, L. Singheiser, and H. J. Penkalla, *Batch to batch Variations in the Oxidation Behaviour of Alumina Forming Fe-Based Alloys*, in materials and Corrosion, 2000. **51**:p. 350-357.
93. Q. Ma and D. R. Clarke, *Piez spectroscopy Determinations of Residual Stresses in Polycrystalline Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(2): p. 298-302.
94. V. K. Tolpygo and D.R. Clarke. Acta Materiala, 1998. **42**(14): p. 5153-5166.
95. V. K. Tolpygo and D.R. Clarke. Materials Science and Engineering, 2000. A278: p.151-161.
96. D. Naumenko and W.J. Quadakkers. Microscopy of Oxidation, 2002. **5**.
97. R. A. Versaci, D. Clements and W. J. Quadakkers. Solid State Ionic, 1993. **59**: p.235-242.
98. W. J. Quadakkers, H. Holzbrecher, K. G. Briefs and H. Beske, *Differences in Growth Mechanisms of Oxide Scales Formed on ODS and Conventional Wrought Alloys*, Oxidation on metals, 1989. **32**(1-2).

99. L. Niewolak, D. Naumenko, E. Wessel, L. Singheiser, W. J. Quadackers, *Optical Fluorescence Spectroscopy For Identification of Minor Oxide Phases in Alumina Scales Grown on High Temperature Alloys*, Materials Characterization, 2005. **55**(4-5): p. 320-331.
100. D. Clemens, V. Vosberg, F. Tietz, W. J. Quadackers, and L. Singheiser, at 6th Liege Conference on Materials for Advance Power Engineering, 1998, Liege, B, Proc. Edt. J. Lecomte-Beckers, F Schubert, P. J. Enis, vol III, p. 1489-1495
101. V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, *Microstructural Study of the Theta Alpha Transformation in Alumina Scales Formed on Nickel-Aluminides*. Materials at High Temperature, 2000. **17**: p. 59-70.
102. H. E. Evans, A. T. Donalson, and T. C. Gilmour, Oxidation of Metal, 1999. **52**: p. 379-402.
103. W. J. Quadackers, H. Holzbrecher, K. G. Briefs, and H. Beske, *The Effect of Yttria Dispersions on the Growth Mechanism and Morphology of Chromia and Alumina Scales*, European Coll. on the Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Alloys, 1988. Petten, NL, Proc. p.155-173.
104. V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, Materials Science and Engineering, 2000. A278: p. 142-150.
105. D. Renusch, G. Muralidharan, S. Uran, M. Grimsditch, B. Veal, J.K. Wright, and R.L. Williamson, Oxidation of Metal, 2000. **53**: p. 171-191.
106. A. Aminzadeh and H. Sarikhani-fard, *Raman Spectroscopy Study of Ni/Al₂O₃ Catalyst*, Spectrochimica Acta, 1995. part A 55: p. 1421-1425.
107. W. J. Quadackers, K. Schmidt, H. Gübmeier and E. Wallura, *Composition, Structure and Protective Properties of Alumina Scales on Iron-Based ODS Alloys*, Materials at High Temperatures, 1992. **10** (1): p. 23-32.
108. J. Barnes, J. G. Goedjen, and D. A. Shores, Oxidation of Metals, 1989. **32**: p. 449-469.
109. D. Naumenko, private communication IWV 2, Fz-Juelich 2004.
110. F. H. Stott and G. C. Wood, Materials Science Engineering, 1987. **87**: p. 267.
111. R. Krishnan, S. Dash, C. Babu, R. V. Subba Rao, A. K. Tyagi and Baldev Raj, Scripta Materiala, 2001. **45**: p. 693.
112. J. G. Smeggil, Materials Science and Engineering, 1987. **87**: p. 261.
113. J. Stringer, Materials Science and Engineering, 1989. A 120: p. 129.

114. K. G. Schmitt-Thomas, M. Hertter, *Surface and Coatings Technology*, 1999. 120-121: p. 84-85.
115. G.W. Goward, *Surface and Coatings Technology*, 1998. **108-109**(1-3): p. 73-79.
116. C.H. Scihilling, and V. Garcia, *Luminescence Imaging of Surface Cracks and Surface Density Gradients in Alumina*, American Ceramic Society. **81**(1).
117. H. Echsler, E. Alija Martinez, W.J. Quadakkers, and L. Singheiser, *Comparison of Measured and Modelled Residual Stresses in Alumina Scales Grown on Different Types of FeCrAl Alloys: Effect of Specimen Geometry and Cooling Rate*, *Materials Science and Engineering*, 2004. A 384(1-11).
118. J. Mayer, H. Penkalla, A. Dimyati, P. Untoro, D. Naumenko, and W.J. Quadakkers, *Time Dependence of Mg Incorporation in Alumina Scales on FeCrAl Alloys Studied By FIB-Prepared TEM Cross Section*. *Materials at High Temperature*, 2003.**20**(3): p. 413-419.
119. J. J. Barnes, J. G. K. Schmidt, H. Grübmeier, and E. Wallura, *Materials at High Temperature*, 1992. **10**: p. 23-32.
120. J. Smialek and R. Gibala, *Structure of Transient Oxides Formed on NiCrAl Alloys*, 1983. *Metal Trans A* 14A: p. 2143-2161.
121. W. J. Quadakkers, *High Temperature Corrosion Seminars* Forschungszentrum Jülich (2001-2004).
122. Y. Sohn, J. H. Kim, E. H. Jordan and M. Gell, *Thermal Cycling of EB-PVD / MCrAlY Thermal Barrier Coatings: I. Microstructural Development and Spallation Mechanisms*, *Surface and Coatings Technology*, 2001. **78**(146-147): p. 70.
123. O. Kubaschewski, E. Evans, and C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry* 1967.
124. I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, 1977
125. J. He and D.R. Clarke, *Determination of the Piezospectroscopic Coefficients for Chromium -Doped Sapphire*, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995. **75**(5): p. 1347-1353.
126. R. S. Zhou and R. L. Snyder, *Structures and Transformation Mechanism of the γ , η , θ Transition Alumina*, *Acta Crystal section B: structure Science*, 1991. **b47**: p. 617-630.
127. J. R. Wynnyckyl, *Metallurgical Transactions B*, 1985. **16 b**: p. 345-353.
128. G.C. Rybicki, and J. L. Smialek, *Oxidation of Metals*, 1989. **31**: p. 275.

129. B. Gleeson, *Corrosion and Environmental Degradation of Materials*, Materials Science and Technology, 2000. **19** Wiley-VCH, Weinheim.
130. G. Lai, *High-Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, 1990. ASM International, Materials Park.
131. S. N. Basu and G.J. Yurek, *Oxidation of Metals*, 1991. **36**: p. 281.
132. F. H. Stott, *Material Science Forum*, 1997. **251-254**: p. 19-32.
133. P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, 1981, National Association of Corrosion Engineers.
134. O. Kubashewski and B.E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*, 1962. 2nd ed. Butterworths.
135. Carl Wagner, *Progress Solid State Chemistry*, 1975. **10**(3).
136. G. Raynaud, W.A.T. Clark, and R.A. Rapp, *Metallurgical and Materials Transactions*, 1984. **15A**: p. 573.
137. A. Atkinson, *Rev. Modern Physics*, 1985. **57**: p. 437.
138. H. S. Hsu, *Oxidation of Metals*, 1986. **26**: p. 315.
139. R. T. Dehoff, *Thermodynamics in Materials Science*, 1993. McGraw-Hill, New York.
140. D. P. Whittle, *Oxidation of Metals*, 1972. **4**: p.171.
141. B. Chattopadhyay, and G.C. Wood, *Oxidation of Metals*, 1970. **2**: p. 372.
142. J. Oudar, *High Temperature Corrosion*, 1983, **8**. R.A. Rapp (Ed.), Houston, NACE.
143. R.T. Dehoff, *Thermodynamics in Materials Science*, 1993. McGraw-Hill, New York.
144. D. L. Douglass, *Oxidation of Metals*, 1995. **44**: p. 81.
145. U. Bruce, K. Dohle, J. Putz, A. Rahmel, M. Schutze, and K.D. Schuhmacher, *Metallic Corrosion*, 1984 **3**, Toronto, National Research Council.
146. J. S. Kirkaldy, *Canadian Journal of Physics*, 1957. **35**: p. 435.
147. M. K. Hossain, *Corrosion Science*, 1990. **19**: p. 1031.
148. C. S. Giggins, and F. S. Pettit, *Trans. AIME*, 1969. **245** : p. 2509.
149. S. J. Allan, and M. J. Dean, in *Behavior of High Temperature Alloys in Aggressive Environment*, 1980. The Metals Society, London.
150. J. K. Wright, R. L. Williamson and R.M. Cannon, *Material Science and Technology A.*, A238, 411(1997).

151. M. Schutze, *Material Science and Technology*, 1988. **4**: p. 407.
152. B. A. Pint, P. F. Tortorelli and I.G. Wright, *Materials Corrosion*, 1997. **47**: p. 663.
153. V. A. Hannappel and M. F. Stroosnijder, in *Cyclic Oxidation of High Temperature Materials*, 1999M. Schutze and W.J. Quadakkers eds. **27**: p. 225.
154. C. E. Lowell, *Oxidation of Metals*, 1973. **7**: p. 95.
155. F. H. Stott, F. I. Wei, *Oxidation of Metals*, 1989. **31**: p. 369.
156. J. Stringer, B.A. Wilcox, and R.I. Jaffee, *Oxidation of Metals*, 1972. **5**(11).
157. F. H. Stott, *Material Science and Technology*, 1989. **5**: p. 734.
158. J. L. Smialek, D. T. Jayne, J.C. Schaeffer, and W. H. Murphy, *Thin Solid Films*, 1994. **253**(285).
159. J. L. Smialek and B. K. Tubbs, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995. **26A**: p. 427.
160. B. A. Pint, P. F. Tortorelli, and I. G. Wright, *Cyclic Oxidation of High Temperature Materials*, 1999. M. Schutze and W.J. Quadakkers eds..
161. M. J. Donachie; *Superalloys, A Technical Guide*, 2002. ASM Int. ISBN: 0-87170-749-7
162. J. L. Smialek, C.A. Barrett, and J.C. Schaeffer, *Design for Oxidation Resistance*, 1997. ASM handbook, 20.
163. F. R. Morral, *Metals Handbook*, 1980. ASM, **3**(209).
164. I. G. Wright, *Oxidation of Iron-, Nickel-, and Cobalt-Base Alloys*, 1972. Metals and Ceramics Information Center 72-07.
165. J. C. Zhao and Michael F. Henry, 2002. JOM, **37**(262).
166. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel, *Superalloys II*, 1987. John Wiley & Sons.
167. D. M. Lipkin and D. R. Clarcke, *Journal of the Applied Physics*, 1995. **77**: p. 1855.
168. A. A. Kaplyanskii, A. K. Przhhevuskii, and R. B. Rozenbaum, *Soviet Physics of the Solid Stated*, 1969. **10**(8): p. 1864-1868.
169. J. A. Nychka, and D. R. Clarcke *Damage Quantification in TBCs by Photo-Stimulated Luminescence Spectroscopy*, 2001. *Surface and Coating Technology* (146-147): p. 110-116.
170. R. G. Munro, G. J. Piermarinin, S. Block, and W. B. Holzapfel, *Journal of the Applied Physic*, 1985. **57**(2): p. 165.

171. E. Wessel, V.Kochubey et al., *Effect Additions on the Microstructure of the Alumina Scales on FeCrAlY Alloys*, 2004. Scripta Materialia **51**: p. 987-992.
172. S. P. Feofilov, A. B. Kulinkin, and R. I. Zakharcheneya, *Selective Laser Spectroscopy of Re^{3+} and Mn^{4+} in Sol Gel Technique Produced Al_2O_3* , Journal of Luminescence, 1998. **76-77**: p. 349-357.
173. S. P. Feofilov, A. B. Kulinkin, and R.I. Zakharcheneya Journal of Luminescence, 1996. **66-67**: p. 217-220.
174. W. Mikenda, A. Preisinger, *N Lines in the Luminescence Spectra Of Cr^{3+} Doped Spinel (I-III)*, Journal of Luminescence, 1983. **28**: p. 53-98.
175. K. Weffers and C. Mistra *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Technical paper, 1987. **19**, Alcoa Research Laboratories, Pittsburgh.
176. H. D. Megaw *Crystal structures: a working approach*, 1973. Saunders Eds..
177. F. Zigan, W. Joswig and N. Burger, *Die Wasserstoffpositionen in Bayerit, $Al(OH)_3$* . Z. Kristalogr., 1978. **148**: p. 225-273.
178. C. Corbato, R.T. Tettenhorst and G. Christoph, *Structure Refinement of Deuterated Boehmite*, 1985. Clays Clay Miner., **33**(1): p. 71-75.
179. K. Shirasuka, H. Yanagida, *The Preparation of Eta Alumina and Its Structure*, 1976. Yogyo Kyokai-shi, **84** (12): p. 610-613.
180. J. A. Kohn, G. Katz *Characterization of Beta Ga_2O_3 and Its Alumina Isomorphs Theta Alumina*, in Am. Mineral, 1957. **42**: p. 398-40.
181. P. Liu and J. Skogsmo, *Space-Group Determination and Structure Model for Kappa Alumina by Convergent Beam Electron Diffraction (CBED)*, 1991. Acta Crystallography., section B: structural Science **47**: p. 425-33.
182. M. Pijolat and M. Soustelle, *Influence of Additives and Water Vapour on the Transformation of Transition Alumina Into Alpha Alumina*, 1987. Thermochim. Acta, 122: p. 71-77.
183. G. C. Bye and G. T. Simpkin, *Influence of Cr and Fe On Formation of α -Alumina From γ -Alumina*. Journal of American ceramic society, 1974. **57**(8): p. 367-71.
184. E. M. Moroz, O. A. Kirichenko and E. A. Levitski, *Phase Composition of Aluminium Oxides Promoted by Cr, Cu and Ni Additives*, Reaction Kinetics Catalytic Letters, 1985. **28**(9): p. 9-15.

185. V. J. Vereshagin, T.A. Khabas and N.N. Kolova, *Kinetics and Mechanism of Transformation of Low Temperature Forms of Alumina in Alfa Aluminium Oxide in the Presence of Additives*, Zh. Prikl. Khim, 1982. **55**: p. 1946-51.
186. D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals Part II, Spectra of Ions in Crystal*, Solid State Physics, 1959. **9**: p. 399-525.
187. S. A. Basum, P. Deten, S.P. Feofilov, et al., *Journal of Luminiscence*, 1986. **34**(307).
188. H. M. Rietveld, *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures* *Journal of the Applied Crystallographic*, 1969. **2**(65).
189. R. Krishnan, S. Dash, R. Kesavamoorthy, C. Babu Rao, A. K. Tyagi, and Baldev Raj, *Laser Surface Modification and Characterization of Air Plasma Sprayed Alumina Coatings*, 2006. *Surface And Coatings Technology*, (200), issue 8: p. 2791-2799.
190. R. Krishnan, S. Dash, C. Babu Rao, R. V. Subba Rao, and A. K. Tyagi, *Laser Induced Structural and Microstructural Transformations of Plasma Sprayed Al₂O₃ Coatings*, *Scripta Materialia*, 2001. **45**(6): p. 693-700.
191. Y. H. Sohn, K. Vaidyanathan, M. Ronski, E. H. Jordan and M. Gell, *Thermal Cycling of EB-PVD / MCrAlY Thermal Barrier Coatings: II. Evolution of Photo-stimulated luminescence*, *Surface and Coatings Technology*, 2001. **78**(146-147): p. 102-109.
192. A. Selcuk and A. Atkinson, *Analysis of the Cr³⁺ Luminescence Spectra Form Thermally Grown Oxide in Thermal Barrier Coatings*, *Materials Science and Engineering*, 2002. **A 335**: p. 147-156.
193. K. W. Schlichting, K. Vaidyanathan, Y. H. Sohn, M. Gell, and N. P. Padture, *Application of Cr³⁺ Photoluminescence Piezospectroscopy to Plasma-Sprayed TBC for Residual Stress Measurement*. *Materials Science and Engineering* 2000. **A291**: p. 68-77.
194. Y. H. Sohn, K. W. Schlichting, K. Vaidyanathan, E. Jordan, and M. Gell, *Non-Destructive Evaluation of Residual Stress for TBC Turbine Blades by Cr³⁺ Photoluminescence Piezospectroscopy*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2000. **31**: p. 2388-2391.
195. M. Gell, S. Sridharan, and E. Jordan, *Photoluminescence Piezospectroscopy: a Multi-Purpose Quality Control and NDI Technique for TBC*, *Applied Ceramic Technology*, 2004. **1**(4): p. 316-329.
196. J. D. Barnett, S. Block and G.J. Piermani, *An Optical Fluorescence System for Quantitative Pressure in the Diamond Anvil Cell*, *the Review Of Scientific Instruments*, 1973. **44**(1): p. 1 – 9.

197. P. Kizler, J. He, D. Clarke and P. Kenway, *Structural Relaxation around Substitutional Cr³⁺ Ions in Sapphire*, Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(1): p. 3-11.
198. P. R. Wamsley and K. L. Bray, *The Effect of Pressure on the Luminescence of Cr³⁺: YAG*. Journal of the Luminescence, 1994. **59**: p. 11-17.
199. M. Henke, J. Perbon and S. Kück, *Preparation and Spectroscopy of Yb²⁺ Doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃ and LiBaF₃*, Journal of the Luminescence, 2000. 87-89: p. 1049-1051.
200. J. E. Blendell and R. L. Coble, *Measurement of Stress Duet to Thermal Expansion Anisotropy in Alumina*, Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(3): p. 174.
201. K. P. Reddy, J.L. Smialek, and A. R. Cooper, *Oxidation of Metals*, 1982. **17**(429).
202. J. P. Pfeiter, H. Holzbrecher, W. J. Quaddakers, and W. Speier, *Quantification Analysis of Oxide Films on ODS Alloys Using MC+S-SIMS and E-Beam SNMS*, Journal of the Anal. Chem., 1993. **346**(81-191).
203. C.V. Raman, and K.S. Krishnan, *Nature*, 1928. **121**(619).
204. P. Colomban, *Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy*, Advanced Engineering Materials, 2002. **4**(8): p. 535-546.
205. R. Muñoz, D. Clemens, F. Tietz, R. Anton, J. Quadackers and L. Singheiser, *Influence of Composition and Phase Distribution on the Oxidation Behaviour of Nicrally Alloys*. Materials Science Forum, 2001. 369-372: p. 165-172.
206. M.W. Brumm and H.J. Grabke, *The Oxidation Behaviour of Nial-I Phase Transformation in the Alumina Scale During Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys*, Corrosion Science, 1992. **33**(11): p. 1677-1690.
207. B. A. Pint, *Experimental Observations In Support Of The Dynamic-Segregation Theory To Explain The Reactive-Element Effect*, Oxidation of Metals, 1996. **45**(1-2): p. 1-37.
208. R. J. Christensen, V. K. Tolgygo adn D. R. Clarke, *The Influence of the Reactive Elements Yttrium on the Stresses in Alumina Formed by Oxidation*, Acta Mater. Vol 45 (4), pp. 1761-66 (1997).
209. P. A. Siemer and R. L. Mehan, *Ceramic Engineering and Science Proc.*, 1983. **4**(828).
210. P.Y. Hou, R.M..Cannon, H. Zhang, and R.L. Williamson, in *Fundamentals Aspects of High Temperature Corrosion*, Electrochemistry Society, 1997. p. 28.
211. P.Y. Hou and J. Stringer, *Journal of the Physique IV*, 1993. (3): p. 231.
212. A. G. Evans and R. M. Cannon, *Material Sciences Forum*, 1989. **43**: p. 243.

213. R. J. Christensen, D. M. Lipkin and D. R. Clarke, *The Stress and Spallation Behaviour of the Oxide scale formed on Polycrystalline Ni3Al*, Acta materialia, 1996. **44**(9): p. 3813-3821.
214. F. N. Rhines and J. S. Wolf, Metallurgy Translations, 1970. **1**: p. 1701.
215. A. Atkinson, Corrosion Science, 1982. **22**: p. 347.
216. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), #10-425 (γ), #42-1468 (α), #35-121 (ϕ), the Committee, Swarthmore, PA (1992).
217. A. G. Evans and D. R. Clarke, in Thermal Stresses in Materials and Structure, 1980. D. Hasselman and R. A. Heller, eds.
218. H. Lau, C. Leyens, U. Schulz and C. Friedrich, Surface and Coating Technology, 2003. **165**: p. 217-223.
219. M. C. Maris-Sida, G. H. Meier, F. S. Pettit, Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science 34A, 2003. **11**: p. 2609-2619.
220. K. S. Murphy, K. L. More, M. J. Lance, Surface and Coating Technology, 2001. 146-147: p. 152-161.
221. W. J. Quadakkers, A. K. Tyaki, D. Clemens, R. Anton, and L. Singheiser, *The Significance of Bond Coat Oxidation for the Life of TBC Coatings*. Elevated Temperature Coatings: Science and Technology III, 1999: p. 119-130.
222. A. Agüero, *Recubrimientos contra La corrosión a alta temperatura para componentes de turbina de gas*. Revista de Metalurgia, **43** (5), 2007: p.384-398.
223. J. Toscano, W.J. Quadakkers et Al. Surface & Coatings Technology 201 (2006) : p. 3906-3910.
224. W. J. Quadakkers, V. Shemet, D. Sebold, R. Anton, E. Wessel, L. Singheiser. Surface & Coatings Technology, **199** (2005): p. 77-82
225. M. L. Hattali et al., IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering **5** (2009) 012011.
226. C. Mijangos y J. S. Moya. CSIC (2007) ISBN 978-84-00-08453-0
227. J. A. Picas et al., Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **43**, 2, (2004): p. 518-520
228. N. Eliaz, G. Shemesh, R. M. Latanision. Engineering Failure Analysis **9** (2002): p. 31-34
229. A. Gil et al., Surface & Coatings Technology, **201** (2006): p. 3824-3828.
230. W. Subanovic et al. Surface & Coatings Technology, **204** (2009): p. 820-823

231. E. García, M. I. Osendi, P. Miranzo. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **47**, 6 (2008): p. 345-351
232. M. V. Utrilla et al. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., **47**, 2 (2008): p. 81-88